

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

LUC TRICHET

Agrégé de Sciences Physiques

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

LE RESEAU CdI_2 DU DISULFURE DE ZIRCONIUM

EN TANT QUE STRUCTURE D'ACCUEIL

- LES INTERCALAIRES M_xZrS_2 ($\text{M} = \text{ALCALIN}$)

- LES TERNAIRES SULFURES T_xZrS_2 ($\text{T} = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$)

Soutenue le 6 Octobre 1973, devant la Commission d'examen

M. J. ROUXEL

Président

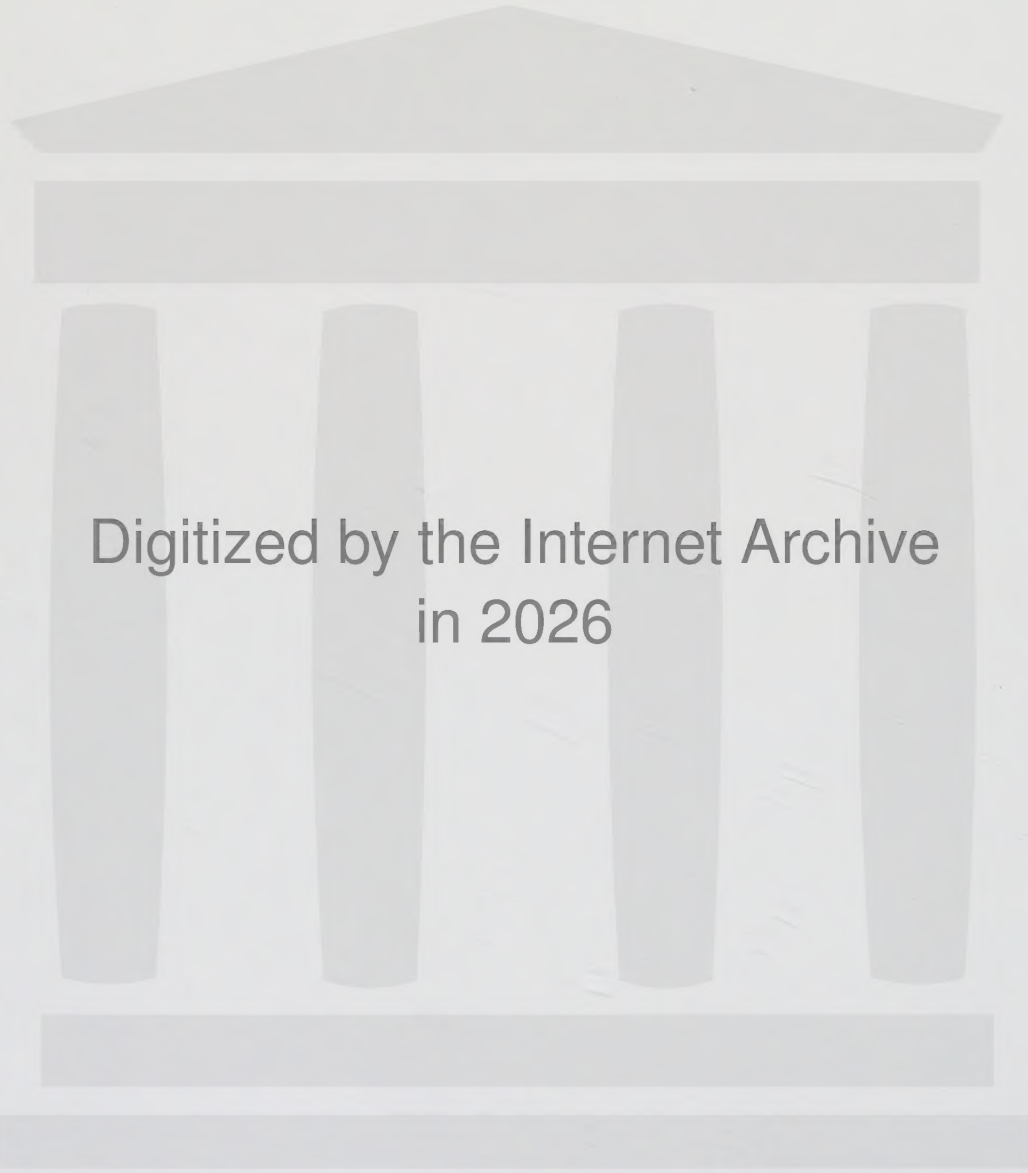
M. P. HAGENMULLER

M. R. COLLONGUES

M. M. POUCHARD

M. M. TOURNOUX

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555015_0007

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

LUC TRICHET

Agrégé de Sciences Physiques

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

LE RESEAU CdI_2 DU DISULFURE DE ZIRCONIUM
EN TANT QUE STRUCTURE D'ACCUEIL

- LES INTERCALAIRES $\text{M}_x \text{ZrS}_2$ ($\text{M} = \text{ALCALIN}$)

- LES TERNAIRES SULFURES $\text{T}_x \text{ZrS}_2$ ($\text{T} = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$)

Soutenue le 6 Octobre 1973, devant la Commission d'examen

M. J. ROUXEL

Président

M. P. HAGENMULLER

M. R. COLLONGUES

M. M. POUCHARD

M. M. TOURNOUX

Examineurs



UNIV. OF LEIDEN
LIBRARY
1575

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE SYSTEMES M - ZrS₂ (M = ALCALIN)

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	9
I - Le sulfure ZrS ₂	10
II - Conditions opératoires réalisées	10
III - Méthodes de dosage	12
CHAPITRE II - LES DIVERS SYSTEMES M - ZrS ₂ (M = ALCALIN)	15
I - Le système Li - ZrS ₂	16
II - Le système Na - ZrS ₂	17
III - Le système K - ZrS ₂	18
IV - Le système Rb - ZrS ₂	20
V - Le système Cs - ZrS ₂	21
CHAPITRE III - STRUCTURES DES PHASES OBTENUES.	
ROLE DE L'AMMONIAC. LA PHASE NH ₃ ZrS ₂	25
I - Hypothèses de travail	25
II - Déterminations des structures	26
III - Phase lab du potassium, phases II	33
1 - Phase lab du potassium	33
2 - Les phases II	33
IV - Systématique structurale dans les composés M _x ZrS ₂	34
V - Rôle de l'ammoniac. La phase NH ₃ ZrS ₂	38
1 - La phase NH ₃ ZrS ₂	38
2 - L'ammoniac dans les intercalaires	40
CHAPITRE IV - PROPRIETES DES PHASES M _x ZrS ₂	
DISCUSSION DES LIAISONS.	43
I - Comportement chimique	43
II - Mesures magnétiques	44
III - Discussion des liaisons	45
IV - Etude par résonance magnétique nucléaire	47
A - Principe de la méthode	47
B - Résultats	51
C - Conclusions	52

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE SYSTEMES T - ZrS₂ (T = Fe, Co, Ni, Cu)

CHAPITRE V — LES SYSTEMES Fe, Co, Ni - ZrS ₂	55
I — Le système Fe - ZrS ₂	56
II — Le système Co - ZrS ₂	58
III — Le système Ni - ZrS ₂	60
IV — Problèmes de dosages	62
A - Dosage des échantillons pulvérulents	62
B - Dosage des cristaux	63
1 - Préparation des échantillons	63
2 - Conditions analytiques	63
3 - Résultats	64
V — Structures des phases T _x ZrS ₂	65
A - Etude de monocristaux Ni _x ZrS ₂	65
1 - Vérification de la symétrie cristalline	66
2 - Structure de Ni _{0,45} ZrS ₂	66
3 - Description de la structure	70
4 - Surstructure 2a', 2c'	72
B - Transposition des résultats aux phases Fe _x ZrS ₂ et Co _x ZrS ₂	72
CHAPITRE VI — LE SPINELLE DIRECT CuZr ₂ S ₄	75
I — Etude structurale	75
II — Non-stoechiométrie	77
CHAPITRE VII — PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES	
DES PHASES T _x ZrS ₂ T = Fe, Co, Ni, Cu	79
I — Mesures électriques	79
A - Déterminations expérimentales	79
B - Interprétation des propriétés du spinelle Cu _{0,50-y} ZrS ₂	83
C - Interprétation des propriétés électriques des phases T _x ZrS ₂ avec T = Fe, Co, Ni	84
II — Mesures magnétiques, effet Mossbauer	92
A - Résultat des mesures magnétiques	92
B - Interprétation	95
C - Effet Mossbauer	96
CONCLUSION	99
ANNEXE	103
BIBLIOGRAPHIE	123

INTRODUCTION

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale A de l'U.E.R. de Chimie de Nantes, sous la direction de M. le Professeur ROUXEL.

Nous tenons tout d'abord à exprimer à Monsieur ROUXEL notre reconnaissance pour l'attention qu'il a portée à notre travail et pour l'aide précieuse qu'il a bien voulu nous prodiguer.

M. le Professeur HAGENMULLER de l'Université de Bordeaux et M. le Professeur COLLONGUES de l'Université de Paris VI ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse ; nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous exprimons notre gratitude à M. le Professeur POUCHARD qui nous a permis de profiter de sa grande expérience dans le domaine des mesures magnétiques. M. POUCHARD a accepté de juger notre travail, nous l'en remercions.

Nos remerciements vont également à M. le Professeur TOURNOUX pour l'intérêt qu'il a porté à notre étude et pour sa participation à notre jury de thèse.

Que mes camarades de laboratoire et plus particulièrement MM. COUSSEAU, BREC, SPIESSER veuillent bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour leur fructueuse collaboration. Nous tenons à associer également à nos remerciements M. BARBIN pour l'aide apportée à la réalisation matérielle de ce travail.

INTRODUCTION

Les sulfures MS_2 des éléments de transition des groupes IVA, VA, VIA présentent des types structuraux assimilables à des modèles lamellaires. Les édifices sont en effet constitués par un empilement de feuillets bidimensionnels infinis $[SMS]$ construits à partir de deux couches anioniques enserrant une couche métallique.

L'apparente complexité des multiples formes cristallographiques présentées se trouve cependant quelque peu atténuée dans un classement qu'il est possible de proposer, d'une part en fonction de la coordinence pratiquée par le métal de transition au sein des feuillets $[SMS]$, et d'autre part, en considérant la succession des feuillets les uns par rapport aux autres.

La coordinence du métal apporte une première distinction fondamentale entre édifices de type CdI_2 où l'environnement est octaédrique et édifices du type NbS_2 où l'environnement est prismatique.

Les glissements possibles "feuillets sur feuillets" peuvent transformer ces types simples en édifices plus complexes dont les périodes d'identité perpendiculairement au plan des feuillets peuvent être considérables et qui sont souvent notés selon les systématiques de Ramsdell (1) ou de Zhdanov (2).

Cet aspect géométrique particulier se double d'une forte anisotropie des propriétés physiques, ce qui explique l'intérêt croissant suscité par ces phases tant sur le plan théorique que dans le domaine des applications industrielles.

Les nombreuses mesures physiques réalisées se singularisent cependant par la grande dispersion des résultats obtenus. Ceci est la traduction directe d'une

mauvaise définition chimique des matériaux mis en œuvre. En dehors de quelques exemples désormais classiques, portant notamment sur TiS_2 (3) (4) et NbS_2 (5), l'étude de la non-stoechiométrie de ces phases n'a pas connu un développement comparable à celui dont elle a fait l'objet dans le cas des oxydes. Par ailleurs, la chimie de ces sulfures est peu développée.

Cependant, le glissement facile des feuillets les uns sur les autres met en évidence les forces faibles assimilables à des interactions de Van der Waals - London qui s'exercent entre eux. Un déplacement avec écartement des feuillets semble à priori possible. Cette remarque nous a suggéré d'étudier divers systèmes :

— des systèmes faisant intervenir les métaux alcalins en solution dans l'ammoniac liquide. Ce type d'étude rappelle les nombreux travaux effectués sur le graphite (6-7). Selon ce premier point de vue, l'édifice de départ est assimilé à un modèle graphitoïde : les propriétés physiques, et notamment les propriétés lubrifiantes de MoS_2 s'accordent bien avec ce modèle.

— Des systèmes mettant en œuvre des éléments de transition. Tous les sites inter-feuillets sont vides et leur occupation par des ions de transition est susceptible de mener à des propriétés magnétiques intéressantes, l'ordre cristallographique impliqué par l'occupation de couches parallèles pouvant se doubler d'un ordre magnétique. Selon cette deuxième proposition, l'édifice de départ est considéré comme une structure d'accueil à lacunes ordonnées. D'un point de vue purement cristallographique, un réseau CdI_2 par exemple est effectivement une forme lacunaire d'un modèle NiAs .

Le disulfure ZrS_2 est du type CdI_2 . Il présente l'intérêt d'être bien défini au point de vue stoechiométrie (8). Par ailleurs, la variété CdI_2 est la seule qui existe. Il n'y a donc pas, comme dans le cas de NbS_2 (11) de multiples formes cristallines et cette stabilité structurale est de nature à faciliter l'interprétation des résultats.

Il convient enfin de signaler l'étude de quelques systèmes ternaires dérivés de TiS_2 par Wold (9) et par Danot et Rouxel (10) ; ceci est susceptible de fournir des termes de comparaison aussi bien pour une étude chimique comparative générale que pour une filiation structurale éventuelle.

Les diverses parties de notre travail sont le reflet des propositions précédentes : étude des systèmes ZrS_2 - Métaux alcalins (chapitres I, II, III et IV), puis des systèmes ZrS_2 - fer, - cobalt, - nickel, - cuivre (chapitres V, VI et VII). Les déterminations structurales prendront une importance croissante au fur et à mesure de l'avancement du travail. Elles sont en effet un préalable à toute interprétation des propriétés physiques. Or les mesures électriques, magnétiques, les études par RMN et effet Mossbauer se sont imposées car elles pouvaient seules rendre compte de la nature des liaisons présentes dans les diverses phases obtenues. Cet aspect physico-chimique, qui permet de situer notre travail dans un contexte beaucoup plus général, sera longuement évoqué aux chapitres IV et VII.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE SYSTEMES $M - ZrS_2$

($M = Li, Na, K, Rb, Cs$).

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les nombreux travaux ayant trait à l'insertion de métaux alcalins dans le graphite (6, 7, 12), réalisent la mise en œuvre de l'alcalin aussi bien en phase vapeur que sous la forme de solutions dans l'ammoniac liquide ou dans des solvants organiques. En vue du choix de la méthode à utiliser, nous avons effectué un certain nombre d'essais préliminaires qui nous ont montré la difficulté d'opérer par voie sèche, essentiellement pour les raisons suivantes :

- Les métaux alcalins se combinent très facilement au verre et à la silice. Pour cette raison, il serait nécessaire d'effectuer les réactions en tubes de fer ; mais, le scellement et l'ouverture de ceux-ci posent des problèmes techniques particulièrement délicats dans le cas où il faut opérer sous atmosphère inerte, en raison de la réactivité des produits préparés. Or, l'insertion de métaux alcalins dans la structure ZrS_2 donne lieu à la formation de composés extrêmement réactifs vis-à-vis de l'oxygène ou de l'eau.
- Dans les nombreuses tentatives faites en tubes de pyrex à des températures comprises entre 400 et 580°C - températures auxquelles le verre était plus ou moins attaqué par l'alcalin, suivant la nature de celui-ci, la température et le temps de chauffage - le diagramme X du produit final montre le maintien de disulfure non attaqué aux côtés du composé d'insertion.

Par contre, nous avons pu constater l'extrême facilité avec laquelle ZrS_2 réagit avec les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Ceci nous

offrait une méthode directe d'étude de ces systèmes dégagée de toutes les conditions limitatives de la voie sèche. De plus, la rapidité de la réaction (moins de 5 mn à la température ambiante) nous a fait préférer l'ammoniac liquide aux autres solvants possibles : tétrahydrofurane, hexaméthylphosphotriamide (H M P T).

I - LE SULFURE $Zr S_2$.

$Zr S_2$ est élaboré au préalable en deux étapes :

- 1) — Action d'un excès de soufre sur du zirconium spongieux à $550^{\circ}C$ pendant 10 jours en tube scellé.
- 2) — Décomposition du trisulfure $Zr S_3$ formé aux côtés de $Zr S_2$ dans la première étape par pyrolyse à $800^{\circ}C$. Cette décomposition se fait suivant la réaction :



Le soufre vient se déposer sur la partie froide du tube à pyrolyse. Il ne subsiste plus alors qu'un disulfure $Zr S_2$ très pur n'ayant pas lui-même perdu de soufre à cette température (13) et dont la maille de type $Cd I_2$ possède les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 3,66 \text{ \AA} \\ c &= 5,82 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

II - CONDITIONS OPERATOIRES REALISEES.

L'interaction avec les solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide est réalisée à la température ordinaire, en tubes scellés de pyrex comportant plusieurs branches et autorisant, par le jeu de gradients de température appropriés, la séparation de l'ammoniac du produit formé et la préparation "in situ" d'échantillons pour spectres X. L'extrême réactivité des produits obtenus vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène rend ces précautions obligatoires.

La figure 1 rend compte du dispositif utilisé. ZrS_2 , sous forme de poudre en quantité soigneusement pesée, est placée dans la branche A du tube réactionnel. En même temps sont introduites une petite ampoule contenant un poids déterminé d'alcalin distillé et une bille en verre destinée, au moment de la préparation de l'échantillon, à broyer le produit obtenu.

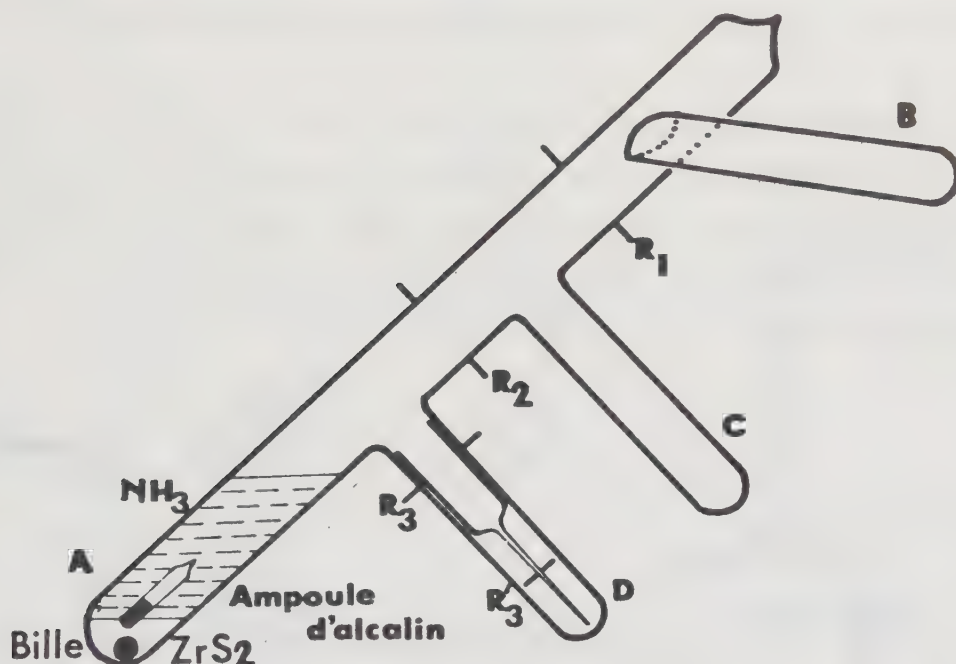


Fig. 1.— Dispositif expérimental.

De l'ammoniac pur et sec est ensuite condensé, puis solidifié pour permettre le scellement du tube. Après retour à la température ordinaire, l'ampoule d'alcalin est brisée par agitation brusque : la coloration bleue due à l'alcalin disparaît alors de façon pratiquement instantanée pour toutes les opérations mettant en œuvre au plus un atome d'alcalin par motif ZrS_2 . A ce moment, on fait passer la totalité de la phase liquide, limpide, dans la branche B, d'abord par basculement, puis par établissement d'un gradient de température (A : $20^\circ C$, B : $-180^\circ C$). Un scellement en R_1 permet alors de se séparer de la branche B. Le produit de la réaction qui se trouve en A contient le plus souvent de l'ammoniac dont il faut le débarrasser : ceci est réalisé par chauffage de A (à $200^\circ C$ par exemple dans le cas du potassium) et condensation dans la branche C ($-180^\circ C$). Un nouveau scelle-

ment en R_2 permet de conserver les branches A et D. Cette dernière est utilisée à la préparation "in situ" d'un échantillon X grâce au capillaire qu'elle contient. Le produit est broyé au moyen de la bille en verre avant d'être introduit dans le capillaire. La branche D est scellée en R_3 . La technique de la pointe chaude pratiquée en R'_3 permet de libérer le capillaire du tube enveloppe qui le protège. Un tel dispositif expérimental permet donc de préparer les échantillons pour l'étude aux R.X. sans qu'à aucun moment le produit préparé puisse être altéré.

La nécessité d'éviter toute trace d'humidité oblige à utiliser de l'ammoniac rigoureusement desséché. A cette fin, avant d'être condensé dans la branche A du dispositif utilisé, placé en bout d'appareillage, le gaz NH_3 traverse un circuit de dessiccation (fig. 2) comprenant essentiellement des colonnes à potasse et des pièges à sodium.

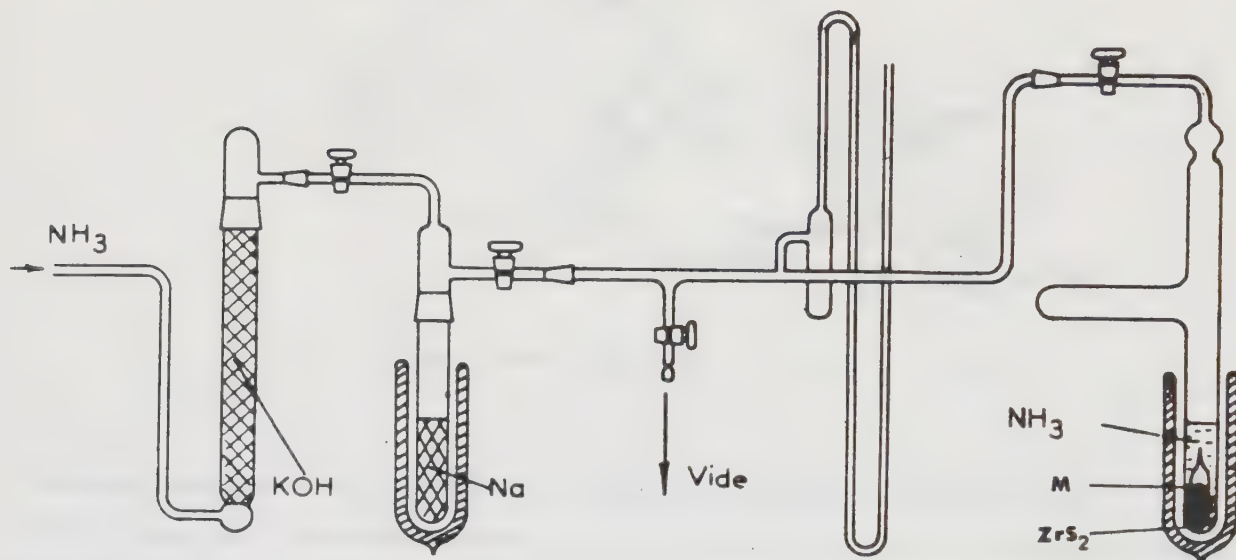


Fig. 2. — Dessiccation de l'ammoniac.

III - METHODES DE DOSAGE.

Les composés préparés explosent ou s'enflamment spontanément, suivant la concentration et la nature de l'alcalin, au contact de l'air ou de l'eau, avec formation de zircone ZrO_2 . Pour éliminer les risques d'explosion, le produit ob-

tenu est soumis à l'action du gaz chlorhydrique HCl sous pression d'une atmosphère (fig. 3). Il se produit la réaction suivante :

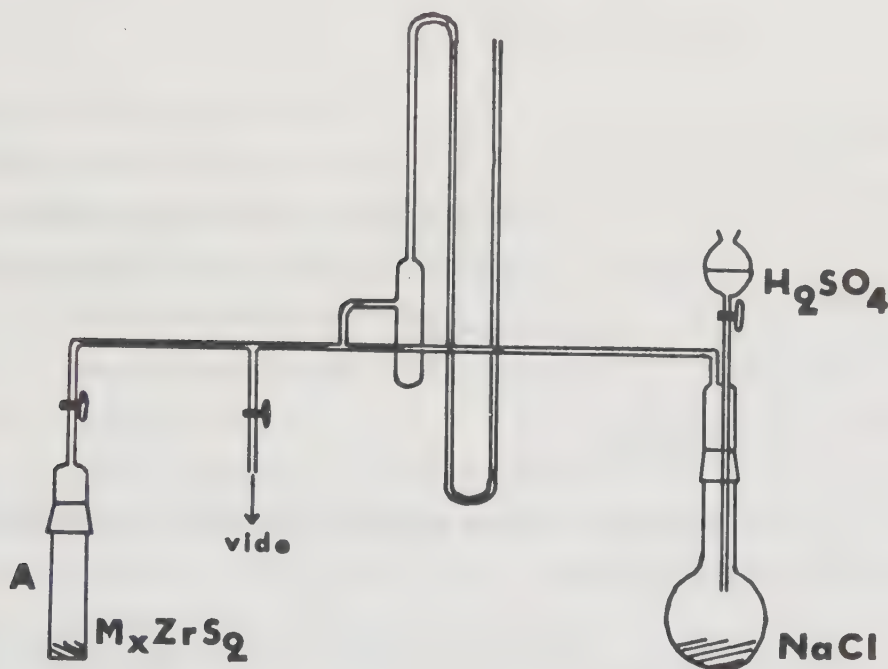


Fig. 3.— Dispositif utilisé pour faire réagir le gaz chlorhydrique sur les composés $\text{M}_x \text{ZrS}_2$.

Le composé $\text{M}_x \text{ZrS}_2$ est introduit dans l'enceinte A en boîte sèche sous atmosphère d'azote et le gaz chlorhydrique préparé par action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorure de sodium.

Le mélange de chlorure alcalin et de disulfure de zirconium est ensuite soumis à l'action oxydante de l'eau oxygénée en milieu ammoniacal. Au cours de cette opération, il y a formation de zircone ZrO_2 insoluble et d'ions sulfuriques SO_4^{--} provenant de l'oxydation du soufre.

a) - Le zirconium :

Le zirconium est dosé à partir de la zircone formée, tout d'abord recueillie par filtration sur filtre sans cendre, puis calcinée à 1000°C.

b) - Le métal alcalin :

Celui-ci est dosé à partir du filtrat : le césium par spectrophotométrie d'absorption, les autres en émission. Pour éviter toute perturbation due à la présence d'ions autres que ceux de l'alcalin à doser, les solutions étalons et à doser sont préparées en ajoutant pour 100 cm³ de solution, 10 cm³ d'une solution tampon de chlorure de césium et de nitrate d'aluminium fournie par Merck.

c) - Le soufre :

Le soufre est également dosé à partir du filtrat par voie gravimétrique sous forme de sulfate de baryum.

Le tableau I donne un exemple de dosage dans le cas de K Zr S₂.

- Tableau I -
Dosage de K Zr S₂.

	% calculé	% mesuré
K	20,11	19,9 ± 0,4
Zr	46,91	46,85 ± 0,10
S	32,98	32,8 ± 0,5

■■■■■■■

CHAPITRE II

LES DIVERS SYSTEMES $M - Zr S_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$).

En dehors de comportements particuliers propres à chaque cas, les divers systèmes ont en commun un certain nombre de caractères :

— à la température ordinaire, en tube scellé, on peut atteindre pour le produit formé la composition $M Zr S_2$, si $M = Li, Na, K$. La mise en œuvre de quantités d'alcalin supérieures à celles qu'exige le rapport $M/Zr S_2 = 1$, permet de retrouver l'excès d'alcalin sous la forme de l'amidure $M NH_2$. Par contre, dans le cas du rubidium et du césium, nous n'avons jamais atteint la composition $M Zr S_2$, mais seulement les compositions $Rb_{0,75} Zr S_2$ et $Cs_{0,66} Zr S_2$, l'excès d'alcalin se retrouvant chaque fois sous forme d'amidure $M NH_2$,

— en diminuant les quantités d'alcalin, nous obtenons dans chaque système un jeu de phases non stoechiométriques $M_x Zr S_2$ ($0 < x < 1$),

— en aucun cas, il n'y a réduction de $Zr S_2$, ce qui marque une différence vis-à-vis de $Sn S_2$ (14) et facilite grandement les préparations,

— les produits obtenus dérivent directement de la structure d'accueil comme en témoignent les indexations toujours aisées des spectres par référence à l'édifice de $Zr S_2$.

I - LE SYSTEME Li - Zr S₂.

A 20°C, l'interaction en tubes scellés de Zr S₂ avec des solutions de lithium dans l'ammoniac liquide mène, en fonction de la concentration en lithium, à une phase notée Ia (*) Li_x Zr S₂, avec 0,25 ≤ x ≤ 1.

Les diagrammes de poudre sont parfaitement indexables par référence à l'édifice hexagonal de Zr S₂ (tableau I de l'annexe). Il est cependant nécessaire de tripler le paramètre c.

La détermination des limites résulte de l'étude des variations des paramètres en fonction de la teneur en lithium. La figure 4 illustre les variations observées. Ces limites sont déterminées avec une incertitude Δx = 0,02. Il en sera de même dans le cas des autres alcalins, excepté le césium où l'incertitude sera supérieure.

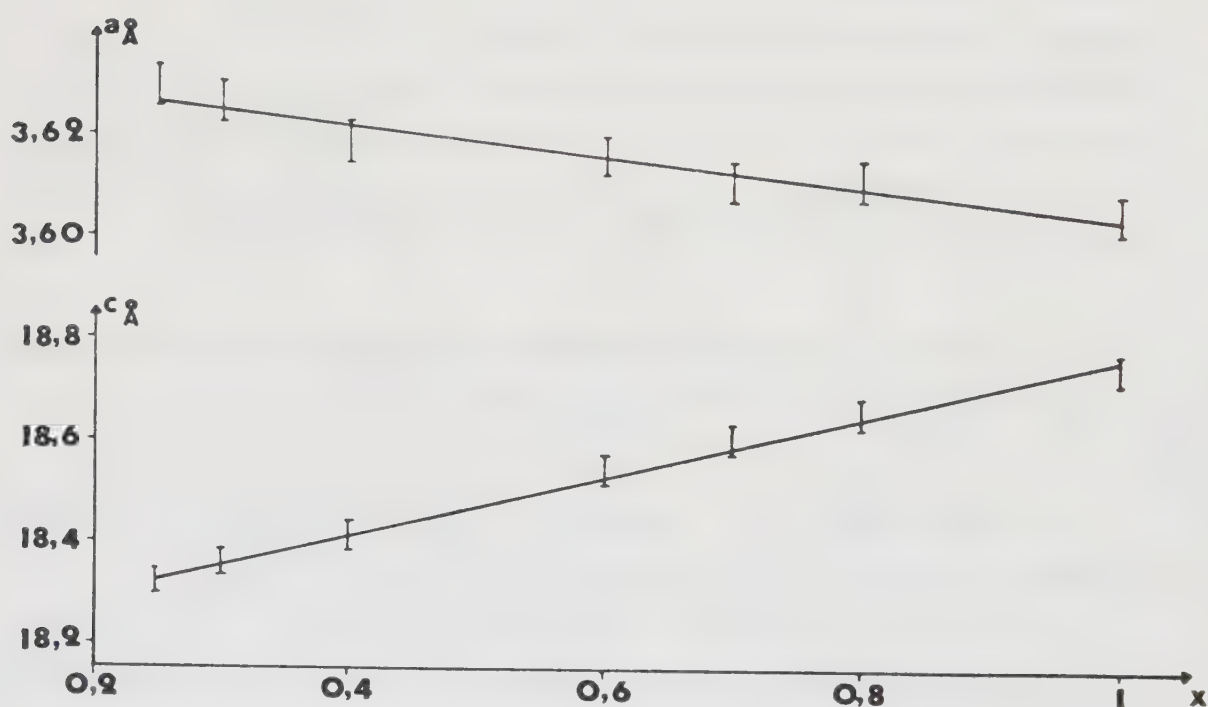


Fig. 4. — Variation des paramètres en fonction de x de la phase Ia Li_x Zr S₂.

(*) Les notations retenues sont en relation directe avec le type structural (chapitre III).

II - LE SYSTEME Na - Zr S₂.

Une étude systématique du comportement de Zr S₂ en présence de quantités variables de sodium dans l'ammoniac liquide permet de dégager les résultats suivants :

- une première phase, notée Ia couvre le domaine $0,64 \leq x \leq 1$
- une seconde phase, notée II, séparée de la précédente par une plage biphasée apparaît pour la composition Na_{0,33} Zr S₂.

Pour $x < 0,33$, cette phase se maintient aux côtés de disulfure non attaqué.

Dans les deux cas, les diagrammes de poudre s'indexent par référence à l'édifice Zr S₂, en triplant le paramètre c dans le cas de la phase Ia, en le multipliant par 6 dans le cas de la phase II (tableaux II et III de l'annexe).

La figure 5 illustre les variations des paramètres $a = f(x)$ et $c = f(x)$ constatées en fonction de la teneur en sodium pour la phase Ia.

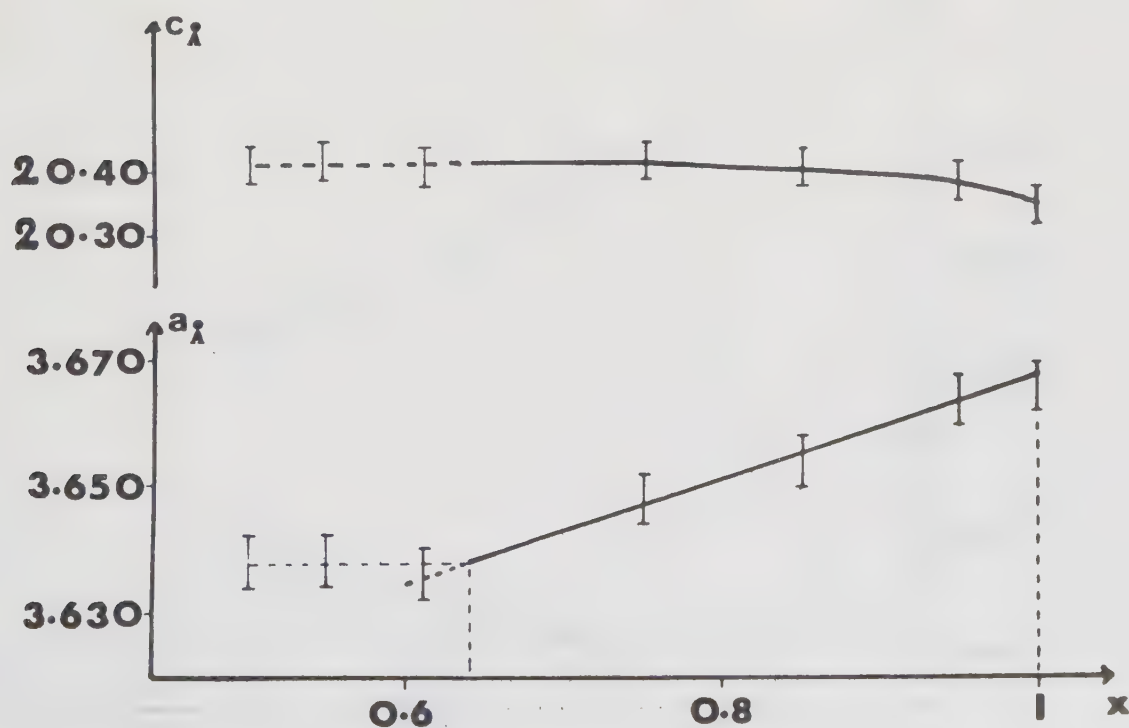


Fig. 5. — Variation des paramètres en fonction de x de la phase Ia Na_x Zr S₂.

III - LE SYSTEME K - Zr S₂.

En fonction de la concentration en potassium, nous obtenons un jeu de phases plus riche et plus complexe que dans les cas précédents :

- une première phase ponctuelle K Zr S₂, notée Ia,
- une deuxième phase ponctuelle K_{0,86} Zr S₂, notée Iab,
- une troisième phase K_x Zr S₂, notée Ib avec 0,42 ≤ x ≤ 0,71,
- une quatrième phase K_x Zr S₂, notée II avec 0,18 ≤ x ≤ 0,30.

Les diagrammes de poudre des composés appartenant à chacune de ces phases s'indexent avec conservation de l'édifice hexagonal, en triplant c pour les phases Ia et Ib, en le multipliant par 6 pour la phase II et par 9 pour la phase Iab (tableaux IV, V, VI et VII de l'annexe).

Les figures 6 et 7 représentent les variations des paramètres a et c en fonction de la teneur en potassium pour les phases non ponctuelles Ib et II.

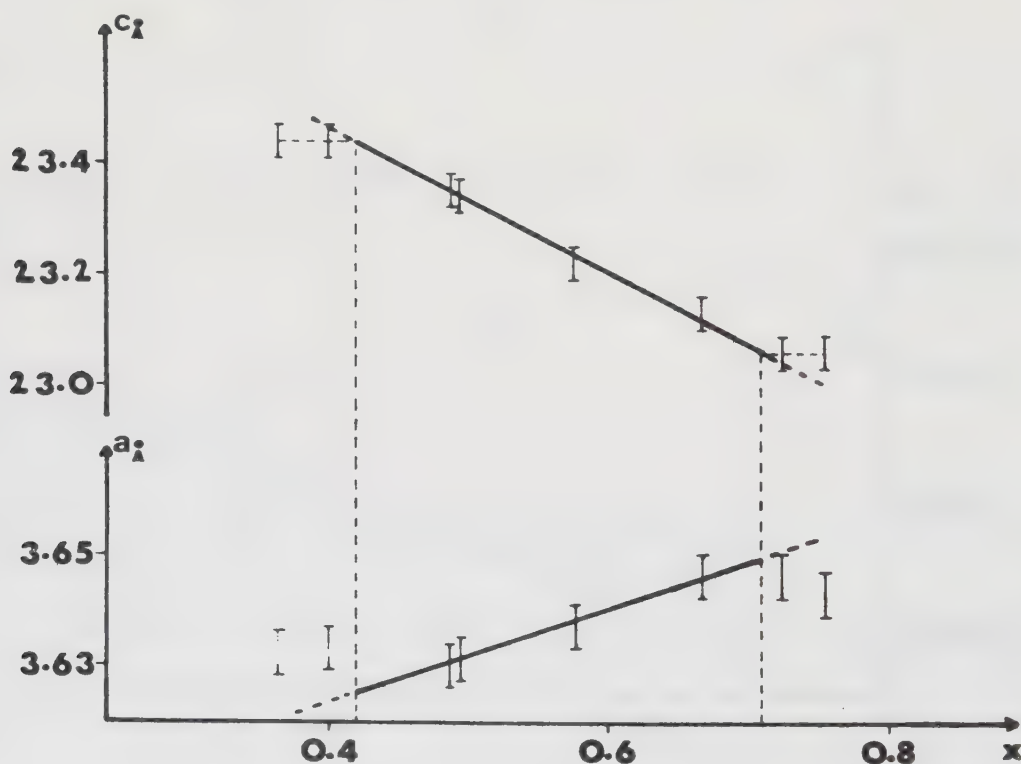


Fig. 6.— Variation des paramètres en fonction de x de la phase Ib K_x Zr S₂.

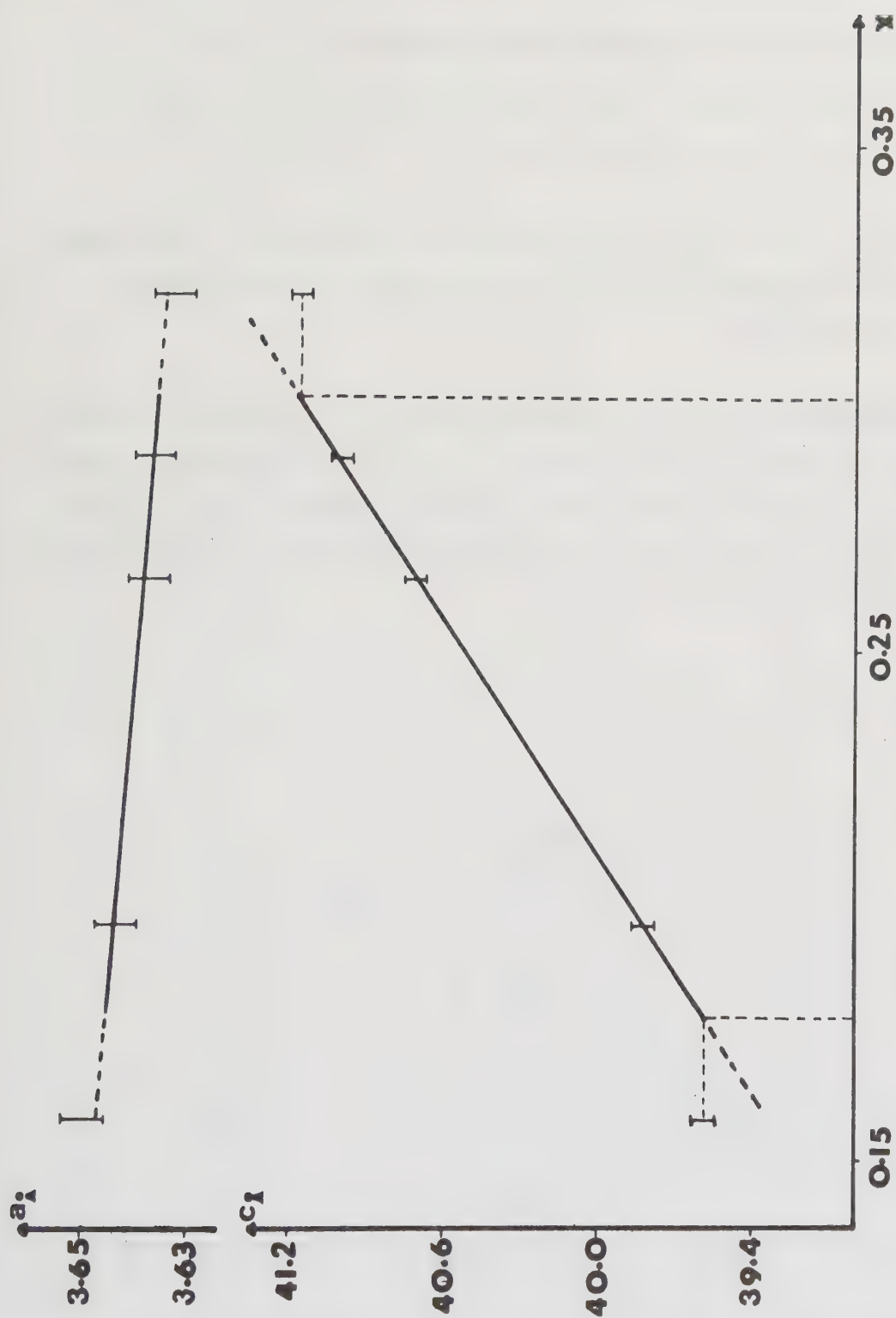


Fig. 7. — Variation des paramètres en fonction de x de la phase K_xZrS_2 .

IV - LE SYSTEME Rb - Zr S₂.

Deux phases ont été caractérisées dans ce système :

- une première phase Rb_x Zr S₂, notée Ib avec $0,54 \leq x \leq 0,75$,
- une deuxième phase ponctuelle Rb_{0,33} Zr S₂, notée II.

Il est à noter que, dans les conditions opératoires observées, il a été impossible d'atteindre la composition Rb Zr S₂, ce qui marque une nette différence avec les systèmes précédents.

Les diagrammes de poudre des composés appartenant à chacune de ces phases s'indexent par référence à l'édifice hexagonal de Zr S₂, mais en triplant c pour la phase Ib, en le multipliant par 6 pour la phase II (tableaux VIII, IX de l'annexe). La figure 8 illustre les variations des paramètres a et c en fonction de la teneur en rubidium pour la phase Ib.

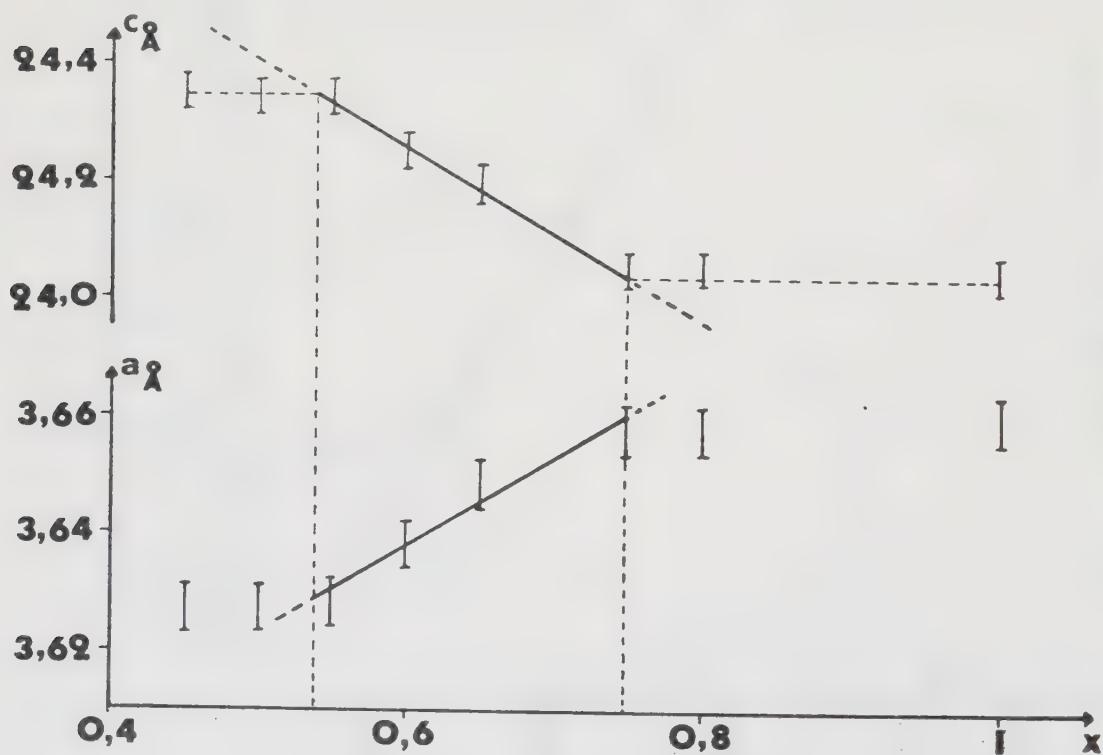


Fig. 8. — Variation des paramètres en fonction de x de la phase Ib Rb_x Zr S₂.

V - LE SYSTEME $\text{Cs} - \text{ZrS}_2$.

L'insertion de césium dans ZrS_2 conduit à des produits mal cristallisés. Ce phénomène semble général puisque CsTiS_2 est lui-même mal cristallisé et CsSnS_2 est amorphe (14).

Deux phases ont été caractérisées dans ce système :

- une première phase Cs_xZrS_2 notée Ib avec $0,56 \leq x \leq 0,66$
- une deuxième phase ponctuelle $\text{Cs}_{0,37}\text{ZrS}_2$ notée II.

Ce système ressemble beaucoup à celui du rubidium et comme dans ce cas il est impossible d'atteindre la composition CsZrS_2 ; la limite supérieure continue d'ailleurs à s'abaisser : 0,75 pour le rubidium, 0,66 pour le césium. La figure 9 indique les variations de paramètres a et c en fonction de la teneur en césium pour la phase Ib. Les diagrammes de poudre sont indiqués dans les tableaux X et XI de l'annexe.

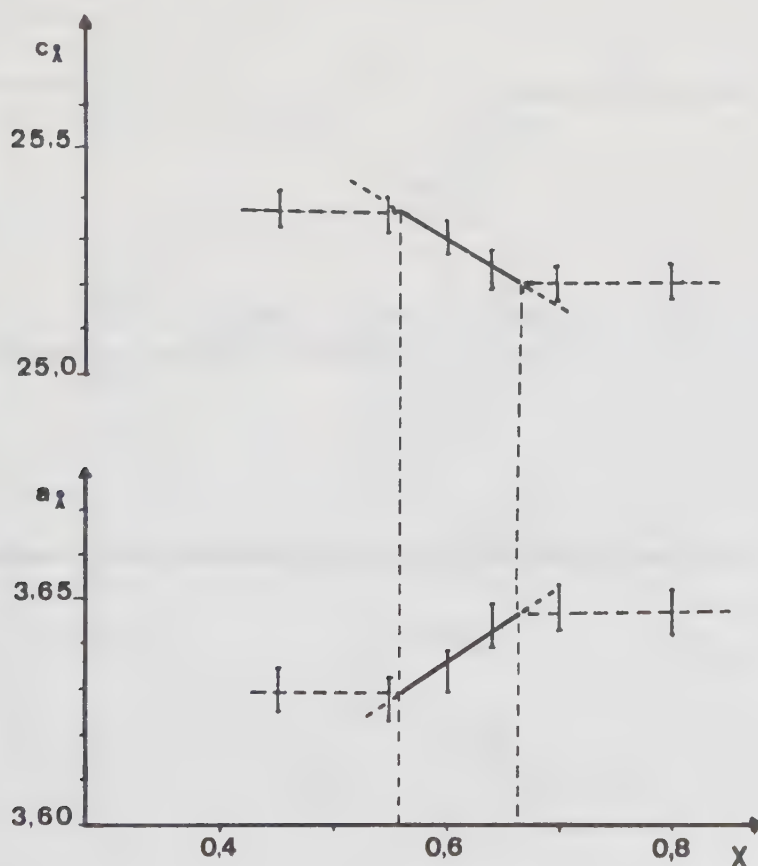


Fig. 9.— Variation des paramètres en fonction de x de la phase Ib Cs_xZrS_2 .

— TABLEAU II —

	Type	Composé	$C_{\text{Å}}^{\circ}$	n	$C/n \text{ Å}$	$a_{\text{Å}}^{\circ}$
		Zr S ₂	5,82	1	5,82	3,66
Li	Ia	Li Zr S ₂	18,75	3	6,25	3,603
		Li _{0,25} Zr S ₂	18,32		6,11	3,626
Na	Ia	Na Zr S ₂	20,35	3	6,78	3,666
		Na _{0,64} Zr S ₂	20,41		6,80	3,638
	II	Na _{0,32} Zr S ₂	39,84	6	6,64	3,640
K	Ia	K Zr S ₂	22,20	3	7,40	3,718
	Iab	K _{0,86} Zr S ₂	67,90	9	7,54	3,666
	Ib	K _{0,71} Zr S ₂	23,06	3	7,68	3,646
		K _{0,42} Zr S ₂	23,44		7,81	3,632
Rb	Ib	Rb _{0,75} Zr S ₂	24,05	3	8,02	3,657
		Rb _{0,54} Zr S ₂	24,34		8,11	3,637
	II	Rb _{0,33} Zr S ₂	48,85	6	8,14	3,643
Cs	Ib	Cs _{0,66} Zr S ₂	25,20	3	8,40	3,647
		Cs _{0,56} Zr S ₂	25,36		8,45	3,629
	II	Cs _{0,37} Zr S ₂	50,88	6	8,48	3,636

Etant donné le petit nombre de raies mesurables (moins de 15 parfois), la précision dans la détermination des paramètres est moins bonne que dans les autres systèmes. Il en découle une incertitude plus grande sur les limites de la phase Ib et sur la composition de la phase II. Cette incertitude est évaluée à $\Delta x = 0,03$.

Nous résumons tous ces résultats :

- dans le tableau II qui donne les paramètres des compositions limites de chacune des phases mises en évidence ainsi que ceux des phases ponctuelles et les compare à ceux de ZrS_2 (n représente la multiplicité de la maille) ;
- dans la figure 10 représentant les systèmes $M_x ZrS_2$.

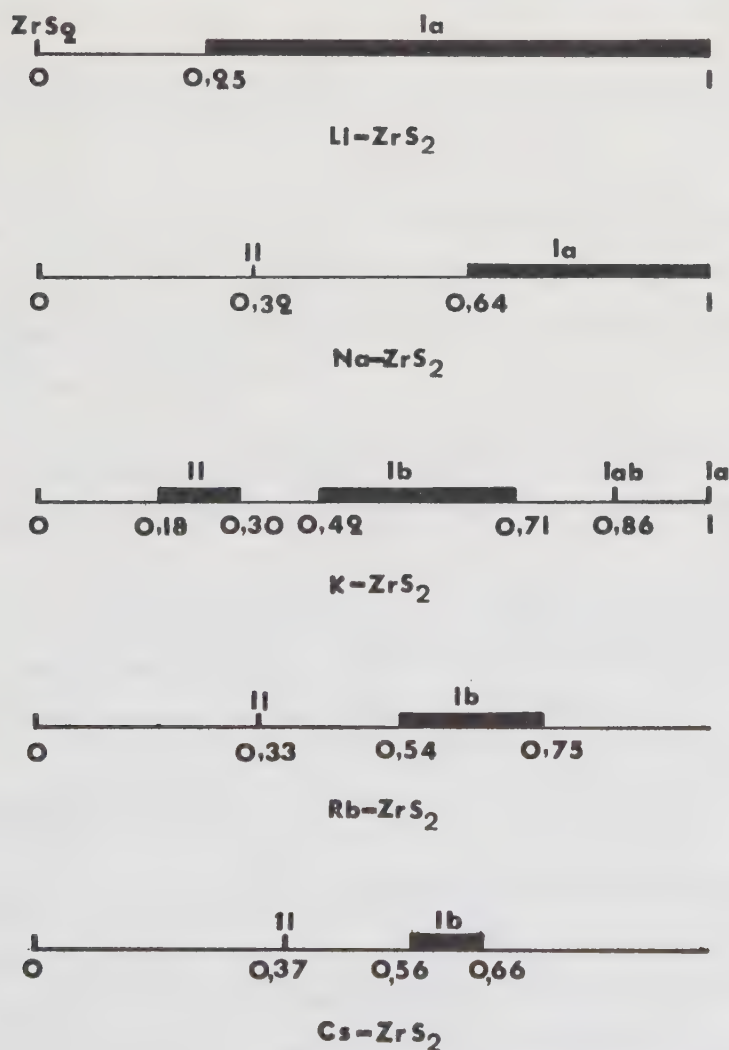


Fig. 10.— Systèmes $M_x ZrS_2$.

CHAPITRE III

STRUCTURES DES PHASES OBTENUES.

ROLE DE L'AMMONIAC. LA PHASE $\text{NH}_3 \text{ZrS}_2$.

La grande souplesse du procédé de synthèse mis au point pour étudier les divers systèmes ne se double malheureusement pas d'une égale facilité dans le domaine structural.

Les déterminations structurales se heurtent de prime abord à de sérieuses difficultés :

— nous n'avons jamais pu obtenir d'échantillons monocristallins. Tous les agents de "transport", I_2 , Br_2 par exemple, réagissent vivement avec nos produits. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce fait lors de l'étude du comportement chimique au chapitre IV ;

— les diagrammes de poudre ne comportent qu'un nombre restreint de raies, ce qui est logique en raison de la grande symétrie des édifices.

Toutefois, dans la plupart des cas, une détermination structurale est possible sur la base d'une approche indirecte en relation avec diverses hypothèses suggérées par les indexations des diagrammes de poudre.

I - HYPOTHESES DE TRAVAIL.

Les indexations possibles des spectres des divers dérivés par référence à des mailles multiples de celle de ZrS_2 , impliquent un rôle de structure d'accueil pour le réseau du disulfure. Ceci n'est guère surprenant eu égard aux possibilités envisagées dans l'introduction de ce travail : dans l'édifice CdI_2 , tous les sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques de l'empilement anionique étant

inoccupés, le réseau peut être assimilé à une structure Ni As à lacunes ordonnées.

Le triplement et l'exaltation du paramètre c de ZrS_2 , alors que le polygone de base est conservé, suggèrent pour les premières phases (notées I) l'occupation par l'alcalin de positions entre feuillets successifs $[ZrS_2]$, la position de l'alcalin se retrouvant identique à elle-même toutes les trois couches.

Par ailleurs, il y a possibilité d'occupation par l'alcalin d'une sur deux, une sur trois, etc ... des couches de sites vides entre feuillets successifs $[S Zr S]$, selon un mode déjà observé pour les "intercalaires" du graphite.

II - DETERMINATIONS DES STRUCTURES.

Dans le cas des séries $M_x ZrS_2$, des déterminations structurales directes se sont en fait avérées difficiles en raison du mauvais état de cristallisation des échantillons. Une méthode générale d'étude des structures a alors été recherchée en s'appuyant sur les diverses séries "d'intercalaires" déjà élaborées au laboratoire et notamment sur les phases $M_x TiS_2$ (16). La pratique par l'alcalin d'une coordination prismatique ou octaédrique, vis-à-vis du soufre dans une phase de type I (occupation complète ou statistique de tous les feuillets lacunaires de la structure CdI_2 du disulfure), se traduit directement par le renforcement ou au contraire la disparition de certaines réflexions liées à certains plans "sensibles" : raies 104, 024, 214 intenses en coordination octaédrique ($NaTiS_2$), absentes ou très faibles en coordination prismatique ; raies 015, 205, 125 intenses en coordination prismatique ($KTiS_2$, $RbTiS_2$, $CsTiS_2$), mais absentes ou très faibles en coordination octaédrique.

Dans les groupes spatiaux $R\bar{3}_m$ et R_{3m} qui correspondent respectivement aux deux hypothèses, coordination octaédrique et coordination prismatique, les composantes A et B du facteur de structure prennent la forme :

$$A_{(R\bar{3}_m)} = 12 \sum f_i \left\{ \begin{array}{l} \cos \pi \left[\frac{(h-k)}{3} (x-y) + 2 \frac{z}{3} \right] \cos \pi i (x+y) \\ + \cos \pi \left[\frac{(k-i)}{3} (x-y) + 2 \frac{z}{3} \right] \cos \pi h (x+y) \\ + \cos \pi \left[\frac{(i-h)}{3} (x-y) + 2 \frac{z}{3} \right] \cos \pi k (x+y) \end{array} \right\}$$

$$B_{(R_{\bar{3}m})} = 0$$

$$A_{(R_{3m})} = \frac{1}{2} A_{R_{(\bar{3}m)}}$$

$$B_{(R_{3m})} = 6 \sum f_i \left\{ \begin{array}{l} \sin \pi \left[\frac{(h-k)}{3} (x-y) + 2 \frac{z}{3} \right] \cos \pi i (x+y) \\ + \sin \pi \left[\frac{(k-i)}{3} (x-y) + 2 \frac{z}{3} \right] \cos \pi h (x+y) \\ + \sin \pi \left[\frac{(i-h)}{3} (x-y) + 2 \frac{z}{3} \right] \cos \pi k (x+y) \end{array} \right\}$$

Par référence à Na Ti S_2 , les positions autorisées par le groupe $R_{\bar{3}m}$ sont :

	Coordonnées			Atomes
3 a	0	0	0	Métal de transition M'
	2/3	1/3	1/3	
	1/3	2/3	2/3	
3 b	0	0	1/2	Alcalin M
	2/3	1/3	5/6	
	1/3	2/3	1/6	
6 c	0	0	z	Soufre S
	2/3	1/3	1/3 + z	
	1/3	2/3	2/3 + z	
	0	0	$\bar{z}$	
	2/3	1/3	1/3 - z	
	1/3	2/3	2/3 - z	

L'occupation par les atomes métalliques des sites octaédriques implique que la cote z du soufre soit voisine de 1/4. Nous posons :

$$z = 1/4 + \alpha \quad \text{avec } \alpha \text{ très petit.}$$

Ainsi, le facteur de structure a pour expression, pour un composé $M_x M' S_2$:

h k l	Expression du facteur de structure
$\left. \begin{array}{l} 1 \ 0 \ 4 \\ 0 \ 2 \ 4 \\ 2 \ 1 \ 4 \end{array} \right\}$	$3 (f_{M'} + x f_M + 2 f_S \cos 8 \alpha \pi) \quad (1)$
$\left. \begin{array}{l} 0 \ 1 \ 5 \\ 2 \ 0 \ 5 \\ 1 \ 2 \ 5 \end{array} \right\}$	$3 (f_{M'} - x f_M - 2 f_S \sin 10 \alpha \pi) \quad (2)$

Ces expressions, combinaisons linéaires des facteurs de diffusion atomique des différents atomes, permettent de calculer les rapports d'intensité pour les raies sensibles concernées et de prouver l'appartenance d'un dérivé au type structural considéré. La méthode est semblable à celle utilisée dans le cas de spinelles directs ou inverses.

La valeur de α ne peut être connue qu'en faisant une étude structurale complète ; mais il est possible d'en déterminer une valeur très approchée en considérant que la distance qui sépare une couche de soufre de la couche du métal de transition la plus proche dans le composé $M_x M' S_2$, est peu différente de celle rencontrée dans la structure d'accueil. Ainsi, dans $Zr S_2$, cette distance est égale à $1,45 \text{ \AA}$. Dans le composé $K Zr S_2$, de type "octaédrique", l'un des atomes de zirconium possède les coordonnées $2/3, 1/3, 1/3$, soit la cote $Z = \frac{22,20}{3} = 7,40 \text{ \AA}$; l'atome de soufre le plus proche de coordonnées $0 \ 0 \ z$ est à la cote $Z = 7,40 - 1,45 = 5,95 \text{ \AA}$. D'où $z = \frac{5,95}{22,20} = 0,268$ et $\alpha = z - \frac{1}{4} = 0,018$.

Le rapport des intensités calculées à partir des expressions (1) et (2), en tenant compte de la diffusion anormale (radiation $Cu K\alpha$), est alors égal :

$$\frac{I_{104}}{I_{015}} \neq 270$$

Ce qui démontre que la raie 015 est beaucoup plus faible que la raie 104 et ne peut pratiquement pas être observée. Le même calcul démontre que les raies 205 et 125 sont également beaucoup plus faibles que les raies 024 et 214. Or, sur les diagrammes de poudre des composés $\text{Li}_x \text{ZrS}_2$ (Ia), $\text{Na}_x \text{ZrS}_2$ (Ia) et KZrS_2 (Ia), nous observons la raie 104 toujours très intense, les raies 024 et 214, faibles à très faibles suivant les diagrammes, alors que les raies 015, 205 et 125 sont absentes dans tous les cas. Ceci permet d'affirmer l'appartenance des phases $\text{Li}_x \text{ZrS}_2$ (Ia), $\text{Na}_x \text{ZrS}_2$ (Ia) et KZrS_2 (Ia) au type "octaédrique" $R\bar{3}_m$.

Un raisonnement identique peut être appliqué au groupe spatial R_{3m} qui correspond à la coordinence prismatique de l'alcalin. Tous les atomes sont en position $3a : 0, 0, z ; 2/3, 1/3, 1/3 + z ; 1/3, 2/3, 2/3 + z$ avec :

$$\begin{aligned} z_{M'} &= 0 \\ z_M &= 1/6 \\ z_{S_1} &= 5/12 - \beta \\ z_{S_2} &= 7/12 + \beta' \end{aligned}$$

Dans le cas du groupe $R\bar{3}_m$, tous les atomes de soufre jouent un rôle identique avec pour chacun d'eux un environnement métallique octaédrique. Dans le cas du groupe R_{3m} , les atomes de soufre S_1 sont en site prismatique, alors que les atomes de soufre S_2 occupent des sites octaédriques. Nous admettons donc que β puisse être légèrement différent de β' . L'expression du facteur de structure pour un composé $M_x M' S_2$ est donc :

h k l	Expression du facteur de structure
$\begin{cases} 1 & 0 & 4 \\ 2 & 0 & 4 \\ 2 & 1 & 4 \end{cases}$	$\begin{aligned} & 3 \left[f_{M'} - x f_M \cos \pi/3 - f_S \cos (1/3 - 8\beta) \pi - f_S \cos (1/3 - 8\beta') \pi \right] \\ & - 3 i \left[x f_M \sin \pi/3 + f_S \sin (1/3 - 8\beta) \pi - f_S \sin (1/3 - 8\beta') \pi \right] \end{aligned} \quad (3)$
$\begin{cases} 0 & 1 & 5 \\ 2 & 0 & 5 \\ 1 & 2 & 5 \end{cases}$	$\begin{aligned} & 3 \left[f_{M'} + x f_M \cos \pi/3 + f_S \cos (1/6 - 10\beta) \pi + f_S \cos (1/6 - 10\beta') \pi \right] \\ & - 3 i \left[x f_M \sin \pi/3 - f_S \sin (1/6 - 10\beta) \pi + f_S \sin (1/6 - 10\beta') \pi \right] \end{aligned} \quad (4)$

Il est bien évident que les valeurs de β et β' ne peuvent être déterminées qu'à l'aide d'une étude structurale complète. Cependant, comme précédemment pour α , il est possible d'en calculer une valeur approchée en considérant que la distance qui sépare les atomes de zirconium de ceux de soufre est très peu différente de celle rencontrée dans le disulfure de départ. Nous avons ainsi calculé, à partir des expressions (3) et (4) et en tenant compte de la diffusion anormale (radiation Cu K α), le rapport des intensités des raies 104 et 015

$$\frac{I_{104}}{I_{015}} \neq 0,03$$

Contrairement à ce qui est observé pour les composés $M_x Zr S_2$ appartenant au groupe $R\bar{3}_m$, la raie 015 est beaucoup plus intense que la raie 104. Un calcul identique démontre que les raies 205 et 125 sont également plus intenses que les raies 024 et 214. Sur tous les diagrammes de poudre de composés $K_x Zr S_2$ (Ib) et $Rb_x Zr S_2$ (Ib), nous observons la raie 015, toujours très forte, les raies 205 et 125, faibles à très faibles suivant les spectres, jamais les raies 104, 024 et 214. Ceci démontre que les composés des phases $K_x Zr S_2$ (Ib) et $Rb_x Zr S_2$ (Ib) adoptent la structure $R\bar{3}_m$.

Il est à noter qu'en raison de leur position sur un diagramme de poudre, les raies 104 et 105 sont de beaucoup les plus sensibles au type structural. C'est ce que nous résumons dans le tableau suivant :

	h k l	I
$R\bar{3}_m$	1 0 4	Intense
	0 1 5	très faible ou absente
R_{3m}	1 0 4	très faible ou absente
	0 1 5	Intense

L'application des résultats précédents aux séries $M_x \text{ZrS}_2$ établit donc l'appartenance des phases Ia du lithium, du sodium et du potassium au type à coordinence octaédrique (groupe $R_{\bar{3}m}$), cependant que les phases Ib du potassium, du rubidium et du césium se rattachent au type à coordinence prismatique (groupe R_{3m}).

La figure 11 traduit la loi qui semble imposer la limite inférieure $M_x \text{ZrS}_2$ des phases Ia en fonction du numéro atomique. Ces résultats confirment l'appartenance à un même type structural des composés $M_x \text{ZrS}_2(\text{Ia})$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

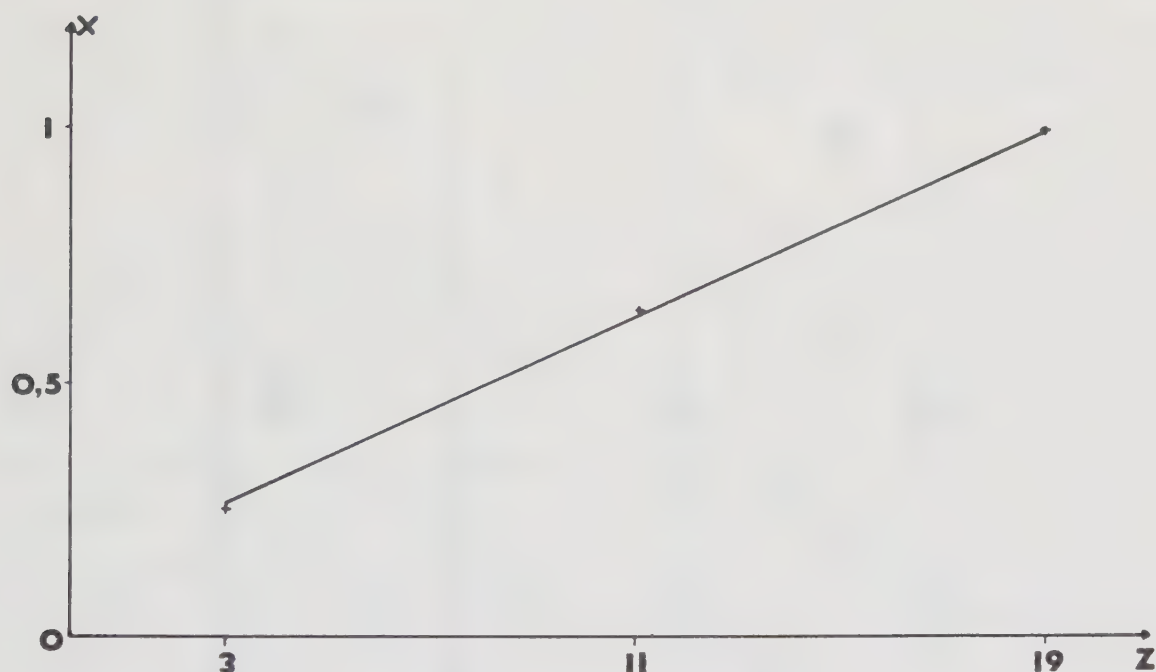


Fig. 11. — Limites inférieures X en fonction du numéro atomique Z des phases Ia $M_x \text{ZrS}_2$.

Ils permettent aussi de prévoir l'impossibilité pour le rubidium et le césium de donner des composés $M_x \text{ZrS}_2$ de type Ia, ce qui a été effectivement observé. La figure 12 fait apparaître une coupe structurale $11\bar{2}0$ dans les deux modèles, coupe qui a l'avantage de rendre compte de la succession des feuillets sulfurés et des couches métalliques. C'est notamment le glissement de $\frac{a\sqrt{3}}{3}$ dans cette direction de certains feuillets sulfurés les uns par rapport aux autres, qui détermine le type de sites dans l'édifice. Nous reviendrons sur ce point au para-

graphe IV, lors d'une discussion des structures dans le cadre d'une systématique structurale. Auparavant, nous allons étudier le cas des phases qui ne peuvent se rattacher aux modèles précédents.

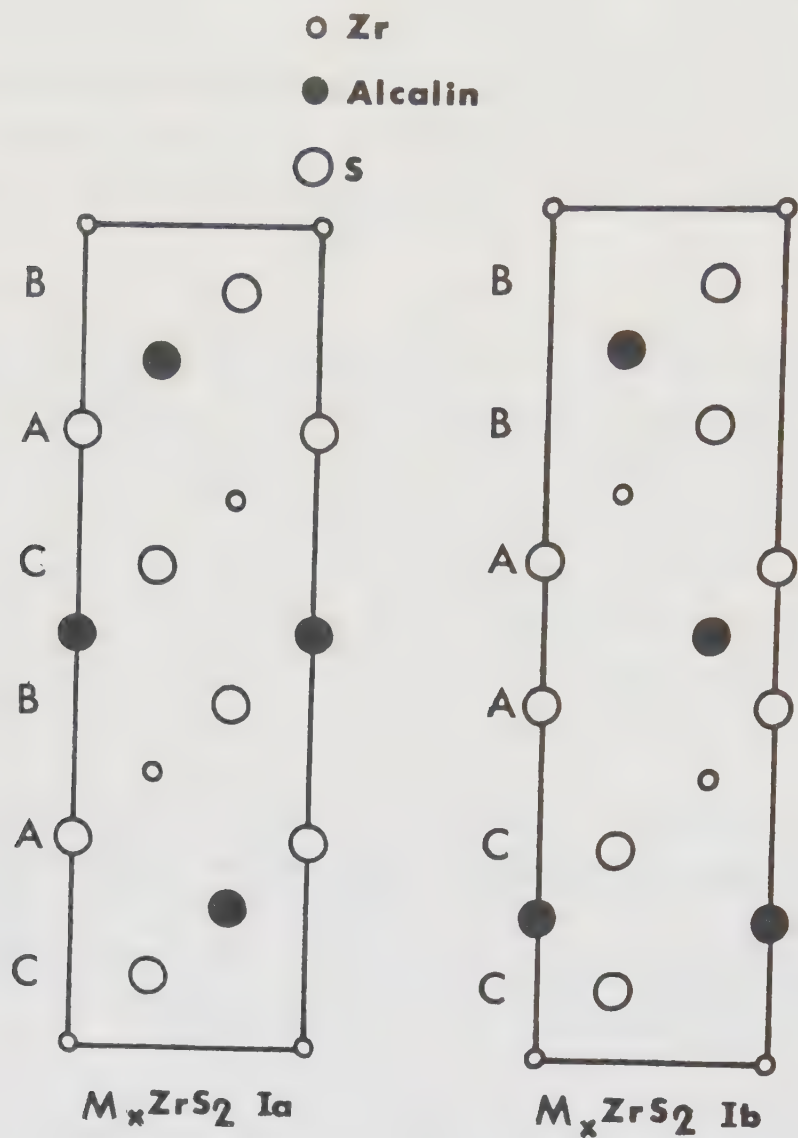


Fig. 12.— Coupe structurale $11\bar{2}0$.

III - PHASE I_{ab} DU POTASSIUM, PHASES II.

1) - Phase I_{ab} du potassium.

Entre les phases I_a et I_b du potassium existe pour la valeur médiane $K_{0,86} Zr S_2$ une autre phase que nous avons appelée I_{ab}, car il s'agit très probablement d'une intercroissance syntaxique des formes I_a et I_b. Le spectre de poudre (tableau VII de l'annexe) est indexable avec un paramètre c que l'on peut calculer en admettant une succession de feuillets "prismatiques" et "octaédriques" pour l'alcalin : le paramètre c est exactement égal à 3 fois la valeur moyenne $\frac{C_{Ia} + C_{Ib}}{2}$, où C_{Ia} correspond à $K Zr S_2$ et C_{Ib} à la composition limite $K_{0,71} Zr S_2$. En effet, $3 \frac{C_{Ia} + C_{Ib}}{2} = 67,92$; or, expérimentalement, nous avons trouvé $c = 67,90 \pm 0,07$.

L'excellent accord entre la valeur calculée et la valeur trouvée (le résultat est de surcroît parfaitement reproductible) constitue le meilleur argument en faveur de l'hypothèse formulée. Cependant, aucun schéma ne saurait être avancé en faveur de l'ordre de succession des feuillets : si l'alternance régulière entre feuillets "octaédriques" et feuillets "prismatiques" semble constituer le mode le plus vraisemblable en raison de la multiplicité $9c'$ et de la composition $K_{0,86} Zr S_2$, exactement médiane entre I_a et I_b, d'autres modes d'empilement sont possibles. Des paramètres c très grands en résulteraient, mais ils seraient multiples de la valeur 67,90 ou de $C_{Ia} + C_{Ib}$ et se prêteraient de toute manière à une indexation du spectre de poudre.

2) - Les phases II.

Les spectres des phases II peuvent s'interpréter en considérant que l'alcalin n'occupe plus qu'une sur deux des couches de sites disponibles de la structure d'accueil. Par ailleurs, l'indexation de toutes les raies des spectres de poudre exige que l'on considère un édifice comprenant, comme dans les cas précédents, trois couches d'alcalin. La maille qui en résulte suggère que l'inséré y conserve la disposition alternée qui était la sienne dans les phases I_a ou I_b.

Le problème essentiel réside dans la connaissance du type de coordinence adopté par l'alcalin. Le fait que la raie 018 (dérivant de la raie 014 par doublement du paramètre c) soit dans tous les cas la raie la plus intense, alors que la raie 1010 (dérivant de la raie 105) est absente, semble indiquer une occupation par l'alcalin de sites octaédriques. Toutefois, la transposition directe de l'étude générale menée dans le cas des phases I, s'est avérée difficile ; les calculs d'intensités relatives concernant les réflexions 108 et 1010 qui jouent désormais les rôles des réflexions 104 et 105 ne sont pas suffisamment probants pour permettre de conclure

- les écarts d'intensités sont calculés faibles,

- et surtout les paramètres α et β interviennent de façon essentielle dans les expressions auxquelles on parvient, de telle sorte qu'une très faible erreur sur ces paramètres peut amener à des conclusions tout à fait erronées.

Il est intéressant de remarquer que les paramètres de la phase II non ponctuelle $K_x Zr S_2$ varient en fonction de la concentration en potassium de façon similaire à ceux de la phase $Li_x Zr S_2$ (Ia) (fig. 4 et 7), mais de façon très différente de ceux des phases $K_x Zr S_2$ (Ib), $Rb_x Zr S_2$ (Ib) et $Cs_x Zr S_2$ (Ib) (fig. 6, 8 et 9). Cette remarque incite encore à penser que, dans les phases II, qui semblent toutes appartenir au même type structural, l'alcalin occupe des sites octaédriques.

Cependant, toutes ces suppositions sont hasardeuses en raison du rôle inconnu de la couche vide et des glissements possibles feuillet sur feuillet, dont nous venons de parler.

IV - SYSTEMATIQUE STRUCTURALE DANS LES COMPOSES $M_x Zr S_2$.

Une systématique structurale est possible en se basant sur la succession des feuillets sulfurés et sur le type de coordinence de l'alcalin. La nomenclature adoptée est en relation directe avec les types structuraux. Nous appelons :

- Phase I, celle où toutes les couches de sites primitivement vides sont totalement ou partiellement occupées.

- Phase Ia, phase I où l'alcalin se place en site octaédrique.

- La maille est en $3c'$.

— Phase Ib, phase I où l'alcalin se place en site prismatique.
La maille est en $3c'$.

— Phase II, celle où une couche sur deux de sites primitivement vides est occupée. La maille est en $6c'$.

Les résultats concernant les systèmes $M_x \text{ZrS}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{K}$ et Cs) sont résumés dans le tableau III, selon cette systématique structurale.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que les phases $M_x \text{ZrS}_2$ (Ib) sont exactement antiisostructurales de $\text{Ti}_{1/6} \text{NbS}_2$ (15) (fig. 13), dans lequel le niobium est en site prismatique alors que le titane occupe des sites octaédriques entre feuillets NbS_2 successifs.

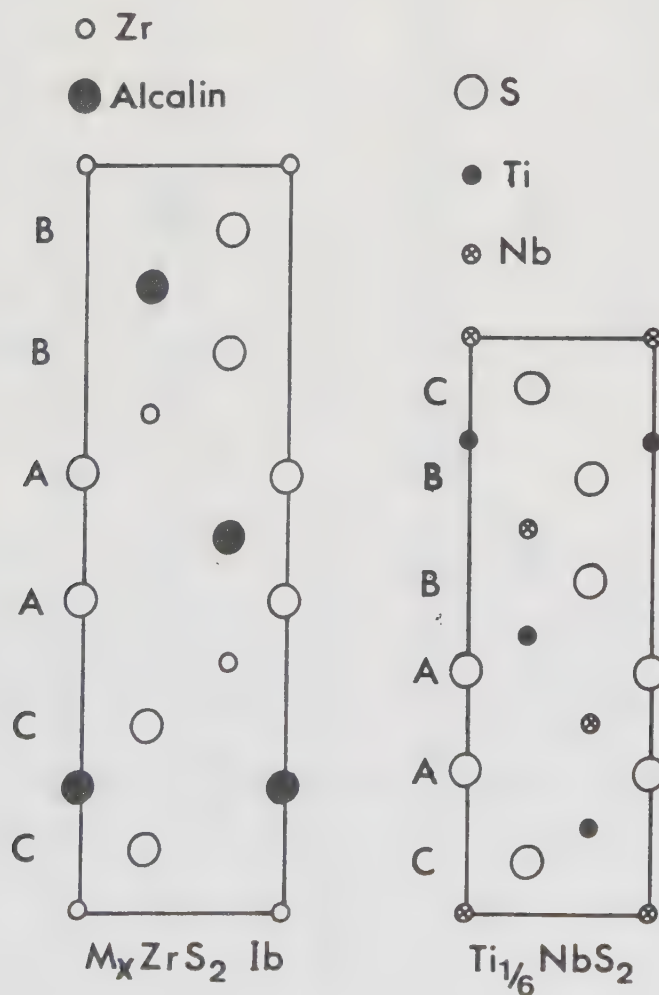


Fig. 13.— Coupe structurale $11\bar{2}0$. $M_x \text{ZrS}_2$ Ib est antiisostructural de $\text{Ti}_{1/6} \text{NbS}_2$.

- TABLEAU III -

Type	Composé	Succession des feuillets sulfurés	Coordinnence		Succession des couches
			Zirconium	Alcalin	
	$Zr S_2$	$(AB)_n$	octaédrique		$(Zr S S)_n$ $A A$
Ia	$Li_x Zr S_2$ (0, 25 $\leq x \leq 1$) $Na_x Zr S_2$ (0, 64 $\leq x \leq 1$) $K Zr S_2$	$(ABC ABC)_n$	octaédrique	octaédrique	$(Zr S M_x S Zr S M S Zr S M_x S)_n$ $A B C A B C$
Ib	$K_x Zr S_2$ (0, 42 $\leq x \leq 0, 71$) $Rb_x Zr S_2$ (0, 54 $\leq x \leq 0, 75$) $Cs_x Zr S_2$ (0, 56 $\leq x \leq 0, 66$)	$(AA BB CC)_n$	octaédrique	prismatique	$(Zr S M_x S Zr S M_x S Zr S M_x S)_n$ $A A B B C$
Iab	$K_{0, 86} Zr S_2$		octaédrique	mixte	
II	$Na_{0, 32} Zr S_2$ $K_x Zr S_2$ (0, 18 $\leq x \leq 0, 30$) $Rb_{0, 33} Zr S_2$ $Cs_{0, 33} Zr S_2$		octaédrique		$(Zr S S Zr S M_{2x} S Zr S S Zr S M_{2x} S Zr S M_{2x} S)_n$ $S S Zr S M_{2x} S Zr S S Zr S M_{2x} S$

Par ailleurs, le type structural Ia peut se décrire comme un édifice CdCl_2 (fig. 14) dans lequel les couches vides seraient partiellement ou totalement occupées. Le mode CdCl_2 dérive lui-même du type Na Cl de la même manière que CdI_2 dérive de Ni As : on peut assimiler CdCl_2 à une perspective oblique, selon le plan 111, d'un édifice Na Cl dans lequel une couche métallique sur deux est absente.

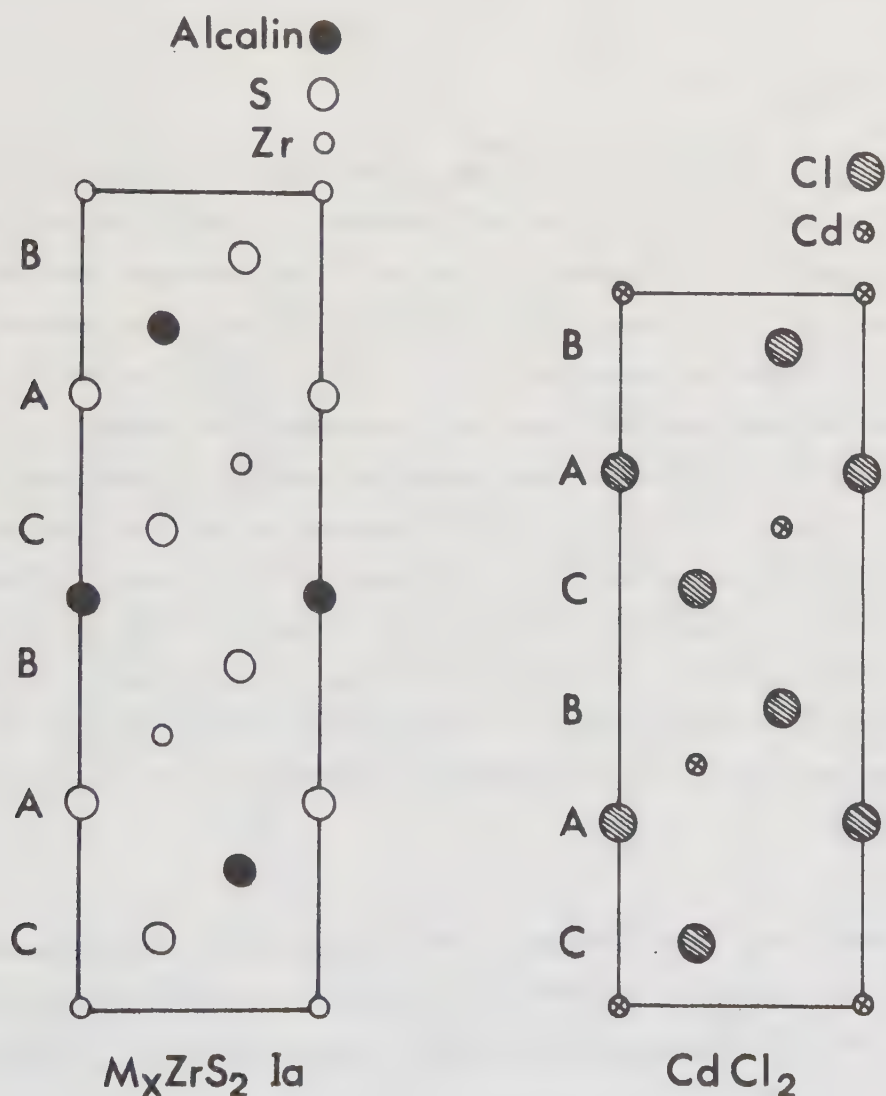


Fig. 14.— Coupe structurale $11\bar{2}0$ montrant l'analogie entre le type structural Ia et l'édifice CdCl_2 .

V - ROLE DE L'AMMONIAC - LA PHASE $\text{NH}_3 \text{ Zr S}_2$.

Nous mentionnons en partie expérimentale la nécessité d'éliminer l'ammoniac que contiennent les produits préparés. Le rôle joué par l'ammoniac est complexe. Afin de proposer une explication, nous avons d'abord procédé à une étude du comportement de Zr S_2 seul en présence d'ammoniac liquide.

1) - La phase $\text{NH}_3 \text{ Zr S}_2$:

Mis en présence d'ammoniac liquide pendant plusieurs mois en tube scellé, à la température ordinaire, Zr S_2 fixe de l'ammoniac. Le produit obtenu, de formule $\text{NH}_3 \text{ Zr S}_2$, présente un diagramme X (tableau XII de l'annexe) dérivant directement de celui de Zr S_2 , par conservation du paramètre a , triplement et exaltation de c . Ce dérivé est isotype de K Ti S_2 ou de $\text{K}_x \text{ Zr S}_2$ forme Ib : le spectre présente tous les caractères impliqués par l'appartenance au groupe R_{3m} . Il n'est pas possible d'établir et d'affiner directement la structure. La remarque précédente est cependant essentielle, car elle établit l'occupation par les molécules NH_3 de sites prismatiques entre feuillets $[\text{S Zr S}]$ successifs. La figure 15 illustre ce que pourrait être la structure de $\text{NH}_3 \text{ Zr S}_2$: l'azote est en site prismatique, les atomes d'hydrogène ne peuvent être localisés, mais la position vraisemblable est celle d'une occupation alternée d'une molécule NH_3 à l'autre, de sites sur les segments joignant l'atome d'azote aux trois atomes de soufre de chaque base du prisme.

La phase $\text{NH}_3 \text{ Zr S}_2$ se dégrade thermiquement par chauffage sous vide : le processus est continu et à 200°C , le résidu est constitué uniquement de Zr S_2 (fig. 16). La décomposition thermique peut constituer un procédé de dosage.

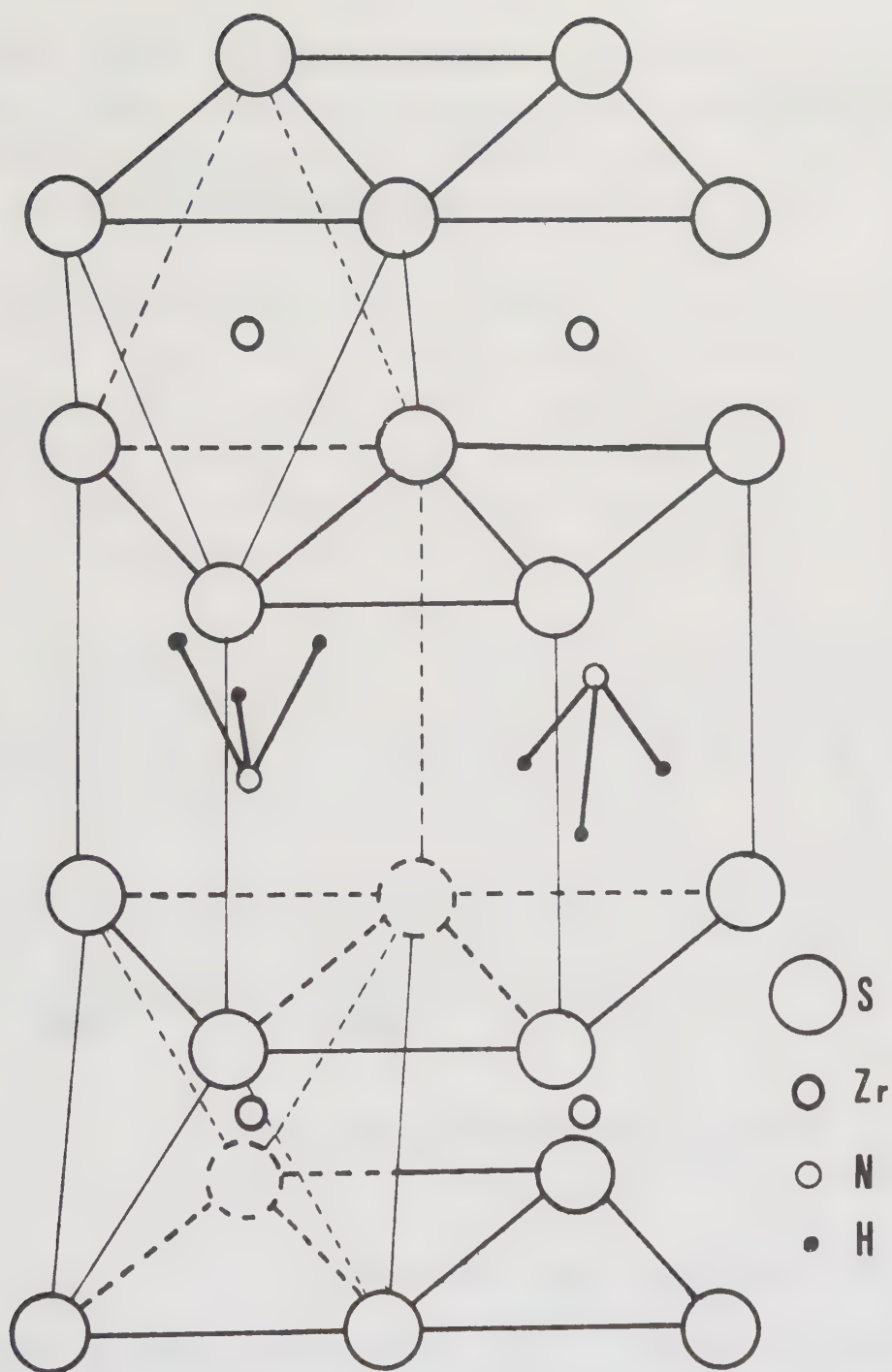


Fig. 15.— Structure probable de $\text{NH}_3 \text{ZrS}_2$.

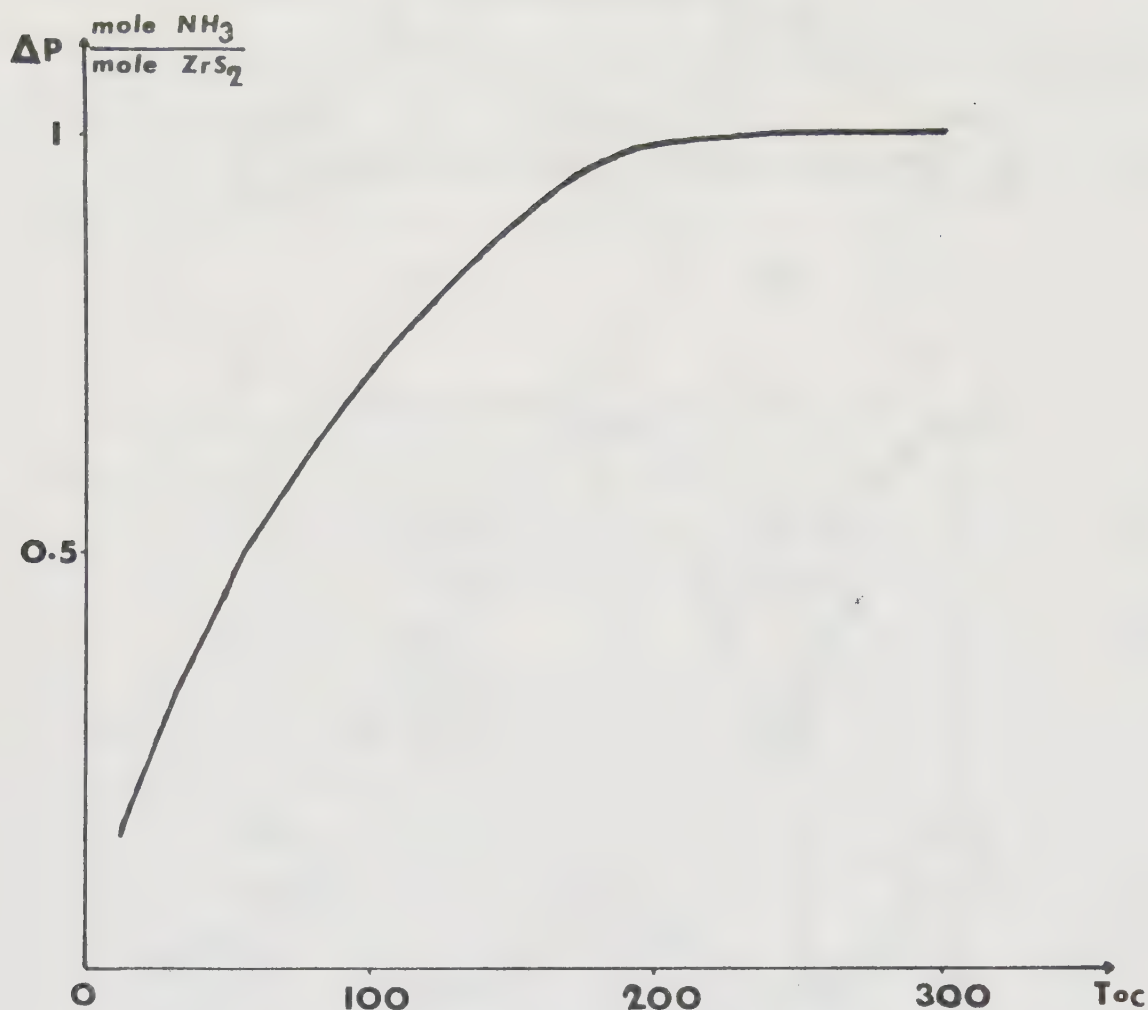


Fig. 16.— Thermogramme de $\text{NH}_3 \cdot \text{ZrS}_2$.

2) - L'ammoniac dans les intercalaires :

Les composés Na ZrS_2 , $\text{K}_x \text{ZrS}_2$ appartenant aux phases Ia, Iab et Ib, $\text{Rb}_x \text{ZrS}_2$ (Ib), sont obtenus directement exempts d'ammoniac. Par contre, les phases II et d'autre part les produits $\text{Na}_x \text{ZrS}_2$ de la phase Ia du sodium, avec $x < 1$, contiennent toujours initialement de l'ammoniac. Deux facteurs semblent jouer un rôle essentiel lors de cette fixation d'ammoniac : la place disponible et le pouvoir polarisant de l'inséré. $\text{Na}_x \text{ZrS}_2$ avec $x < 1$ fixe l'ammoniac, mais Na ZrS_2 n'en fixe pas. Cependant, la quantité d'ammoniac fixée n'est pas obli-

gatoirement complémentaire de la quantité d'alcalin et, dans les conditions expérimentales utilisées, il n'a pas été observé de variation continue $\text{Na}_x(\text{NH}_3)_{1-x}\text{ZrS}_2$. Le seul fait que l'ammoniac tende à se ménager des sites prismatiques alors que le sodium occupe les sites octaédriques peut expliquer cette remarque.

Dans le cas des composés M_xZrS_2 Ib ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), de type prismatique, (comme NH_3ZrS_2), il n'y a cependant pas d'ammoniac fixé. La taille plus grande de l'alcalin peut être responsable de ce fait ; mais on peut aussi considérer la diminution du pouvoir polarisant de l'inséré. Ainsi, les phases Li_xZrS_2 fixent très facilement de l'ammoniac et le départ des molécules fixées nécessite un chauffage à 250°C sous vide, alors que 200°C suffisent dans le cas de Na_xZrS_2 .

Le cas des phases II est encore plus complexe. L'ammoniac peut occuper la couche laissée libre par l'alcalin, mais il peut aussi accompagner celui-ci dans le feuillet qu'il occupe. Les deux processus pouvant avoir lieu simultanément, les exaltations ΔC observées ne permettent pas de conclure.

Toutes les phases obtenues présentent des spectres indexables par référence à celui de ZrS_2 avec un ΔC accru par rapport à celui de la phase de même composition en alcalin, mais exempte d'ammoniac.

■■■■■■■■

CHAPITRE IV

PROPRIETES DES PHASES $M_x Zr S_2$.

DISCUSSION DES LIAISONS.

Il semble à première vue aberrant que le paramètre C puisse décroître si x croît. Il en est ainsi notamment pour les phases $M_x Zr S_2$ Ib ($M = K, Rb$). Ce fait, en désaccord avec l'effet que produirait le seul facteur géométrique lié à la taille de l'alcalin, ne saurait trouver d'explication que par la connaissance de la nature des liaisons maintenant l'alcalin dans l'édifice. Une réponse a pu être fournie à ce problème en conjuguant une étude du comportement chimique et diverses mesures physiques.

I - COMPORTEMENT CHIMIQUE.

L'étude chimique menée sur les phases $M_x Zr S_2$ permet de dégager deux types de réactions :

- des réactions aboutissant à la régénération de la structure d'accueil après élimination de l'alcalin ;
- des réactions qui pourraient être qualifiées de réactions d'addition menant à la fixation du réactif.

Au premier type se rattachent des réactions telles que l'action de l'eau, celle de HCl , du chlore, du brome, de l'iode ou de l'oxygène. A $20^\circ C$, par exemple,



Les composés appartenant aux phases II sont beaucoup moins réactifs vis à vis de ces agents que ceux des phases I.

Au deuxième type se rattache la fixation d'ammoniac dont nous avons parlé au chapitre précédent.

II - MESURES MAGNETIQUES.

Toutes les phases (I) $M_x \text{ZrS}_2$ présentent un paramagnétisme faible, indépendant de la température. Les valeurs des susceptibilités observées pour différents échantillons sont données dans le tableau IV, cependant que la figure 17 illustre, à titre d'exemple, quelques déterminations expérimentales $1/\chi = f(T^\circ\text{K})$. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de Faraday. Les corrections de diamagnétisme ont été faites.

– TABLEAU IV –

	$T^\circ\text{K}$	$\chi_{\text{molaire C.G.S}}$
Li ZrS_2	291	$163 \cdot 10^{-6}$
$\text{Na}_{0,80} \text{ZrS}_2$	291	$122 \cdot 10^{-6}$
K ZrS_2	291	$170 \cdot 10^{-6}$
$\text{Rb}_{0,65} \text{ZrS}_2$	291	$130 \cdot 10^{-6}$
$\text{Rb}_{0,18} \text{ZrS}_2$	291	$121 \cdot 10^{-6}$

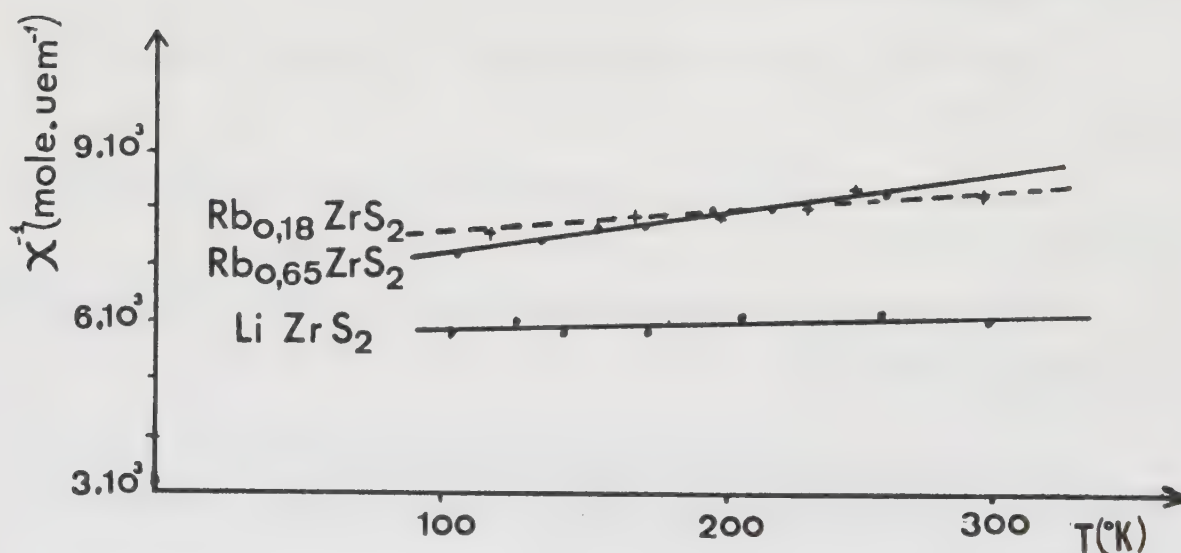


Fig. 17. – $1/\chi = f(T^\circ\text{K})$ pour trois échantillons $M_x\text{ZrS}_2$.

III - DISCUSSION DES LIAISONS.

En raison de leurs propriétés chimiques, les composés $M_x Zr S_2$ doivent être considérés comme de véritables intercalaires. La possibilité pour l'alcalin d'occuper une sur deux des couches de sites disponibles de la structure d'accueil rappelle les mécanismes déjà observés dans le cas des composés intercalaires du graphite.

Par ailleurs, le paramagnétisme indépendant de la température implique une délocalisation électronique qui permet d'envisager une ionisation générale selon le schéma limite $x M^+, [Zr S_2]^{x-}$.

Ce schéma suggère une explication des évolutions structurales observées. Il semble que, dans une première approche, deux facteurs agissant contradictoirement sont à prendre en considération :

- d'une part, un facteur géométrique d'encombrement lié à la taille de l'inséré et qui tend à provoquer l'exaltation ΔC parallèlement à l'axe C ;
- d'autre part, un facteur électrique d'attraction entre feuillets ionisés $[Zr S_2]^-$ et couches M^+ , qui tend à contrecarrer l'effet précédent.

Une phase où l'alcalin occupe des sites prismatiques représente un édifice relativement peu compact correspondant à une coordinence "lâche" de l'alcalin. Le facteur géométrique exerce son effet maximum dès les plus faibles teneurs en alcalin et la place disponible entre feuillets sulfurés autorise la présence de quantités croissantes d'alcalin sans exaltation supplémentaire. Le facteur électrique joue alors un rôle prédominant ; son effet croît avec la quantité d'alcalin inséré et rend compte de la contraction de C lorsque x augmente. Ce phénomène se manifeste pour toutes les phases $M_x Zr S_2$ (Ib) et $M_x Ti S_2$ (Ib) (16) où l'alcalin adopte la coordinence prismatique.

Le cas du potassium est très intéressant car cet élément joue un rôle caractéristique : il présente

- une phase Ib de type "prismatique" ($0,42 \leq x \leq 0,71$) ;
- une phase Iab ponctuelle $K_{0,86} Zr S_2$ où l'alcalin semble adopter les coordinences prismatique et octaédrique ;

— une phase Ia ponctuelle $K Zr S_2$ de type "octaédrique".

Dans la phase Ib, le paramètre C décroît linéairement quand x croît. Le passage au type structural Ia est peut-être une conséquence de l'effet électrique progressivement accru, qui tend à la limite à ménager pour l'alcalin, entre feuillets sulfurés, des sites octaédriques dont l'encombrement est moindre. Dans l'édifice compact obtenu, une augmentation supplémentaire de la teneur en alcalin ne peut provoquer une nouvelle contraction d'origine électrostatique du fait d'exigences géométriques plus strictes. Dans le cas de la phase $Li_x Zr S_2$ (Ia), le paramètre C augmente en même temps que x .

Dans une approche plus précise du problème des liaisons, il faut tenir compte des répulsions entre couches de même nature. Il semble cependant que ce facteur n'intervient que très faiblement pour rendre compte des problèmes de coordinence ou de variation des paramètres. Son rôle essentiel se situe certainement au niveau des limites de peuplement d'une phase de type I ou II. Pour une phase I, au-dessous d'une certaine teneur en alcalin, une couche n'est plus stable ; un passage phase I $\rightarrow$ phase II regroupant l'alcalin en couches plus distantes intervient alors.

P. Hagemuller, C. Fouassier et coll. ont décrit récemment (17) l'évolution structurale en fonction de x pour plusieurs séries de phases $Na_x MO_2$ ($M = Mn, Co, Ni$). Pour les valeurs élevées de x ($x \leq 1$) existent des phases où l'alcalin pratique soit la coordinence octaédrique, soit la coordinence prismatique. Le changement de coordinence peut correspondre dans ce cas à une évolution de la charge portée par les anions (18). La délocalisation au sein des feuillets $[ZrS_2]$ de l'électron cédé par l'alcalin rend difficile une transposition directe de cette interprétation malgré l'analogie structurale entre phases $M_x ZrS_2$ et $Na_x MO_2$. Pour les faibles teneurs en inséré, les systèmes $Na_x MO_2$ mènent par ailleurs à des réarrangements structuraux qui se traduisent par la perte du caractère lamellaire et l'apparition de tunnels dans une charpente tridimensionnelle d'octaèdres $[MO_6]$. Même pour les faibles teneurs en alcalin, les phases $M_x ZrS_2$ conservent leur caractère d'intercalaires.

Reprenant récemment (19) plusieurs séries de phases du laboratoire (M_xTiS_2 notamment), Phillips suppose que la délocalisation électronique se fait au sein de la couche insérée elle-même, menant à une couche métallique bidimensionnelle ou à un "gaz d'alcalin" pour les faibles teneurs. Cette hypothèse séduisante est en parfait accord avec la grande réactivité de nos phases. Elle a cependant l'inconvénient d'impliquer quelques conséquences que nous aurions dû observer. En particulier, il est clair que la délocalisation au sein de la couche d'alcalin n'interviendrait qu'à partir d'un peuplement minimum de cette couche. Un changement de phase est possible pour cette teneur critique, en tous cas on devrait avoir une brusque discontinuité dans le type de propriétés magnétiques

Nous n'avons rien observé de tel. Cependant, ces transformations pouvant être de faible ampleur, nous avons conclu à la nécessité de pratiquer une étude par RMN, cette méthode s'imposant précisément dans notre cas.

IV - ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

La RMN du solide peut nous renseigner sur l'état d'ionisation de l'alcalin par la recherche du "Knight schift" ; d'autre part, la mesure de la largeur de la raie d'absorption peut apporter des renseignements sur le mouvement éventuel des alcalins entre les couches $[S\ ZrS]$. Rappelons tout d'abord le principe de la méthode (20).

A - PRINCIPE DE LA METHODE.

On sait que le noyau possède un moment magnétique μ et un moment cinétique J . Ces deux vecteurs sont parallèles et l'on a :

$$\mu = \gamma J \quad \gamma \text{ est le rapport gyromagnétique.}$$

Si l'on exprime J en unités de $\hbar$, il vient :

$$J = \hbar I \quad \text{et} \quad \mu = \gamma \hbar I$$

Soit un champ magnétique statique H_0 appliqué suivant la direction Oz , l'énergie d'interaction est :

$$U = - \mu H_0 = - \gamma \hbar H_0 I_z$$

Les valeurs autorisées de I_z sont $m = I, I-1, \dots, -I$; les transitions permises sont telles que $\Delta m = \pm 1$, d'où

$$\Delta U = h \nu_0 = \hbar \omega_0 = \gamma \hbar H_0$$

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

L'absorption par résonance magnétique nucléaire se situe dans le domaine des radio-fréquences.

Placé dans un champ magnétique, le moment cinétique du noyau est soumis à un couple tel que :

$$\hbar \frac{dI}{dt} = \mu \times H \quad \text{d'où} \quad \frac{d\mu}{dt} = \gamma \mu \times H$$

ce vecteur $\frac{d\mu}{dt}$ étant perpendiculaire au plan contenant μ et H , l'angle entre μ et H reste constant et μ engendre un cône autour de H .

De plus, les noyaux sont couplés avec le réseau et l'aimantation n'est pas instantanément en équilibre thermique. On admet que l'aimantation M_z tend vers la position d'équilibre M_0 parallèle à H_0 à une vitesse proportionnelle à l'écart par rapport à la valeur d'équilibre :

$$\frac{dM_z}{dt} = (M_0 - M_z) / T_1$$

T_1 est le temps de relaxation longitudinal. Finalement, on a

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (M \times H)_z + (M_0 - M_z) / T_1$$

On peut définir des équations similaires pour M_x et M_y en introduisant T_2 , le temps de relaxation transversal. Les trois équations obtenues constituent les équations de Bloch.

La méthode consiste à appliquer, outre le champ statique H_0 dirigé suivant Oz , un champ H_1 de radio-fréquence de pulsation ω , dirigé suivant Ox à l'aide

d'une bobine enroulée autour de l'échantillon. Le calcul montre qu'alors μ engendre un cône autour d'un champ effectif H_{eff} dont les composantes sont :

$$H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \text{ suivant } Oz$$

$$H_1 \text{ suivant } Ox \quad (\text{fig. 18})$$

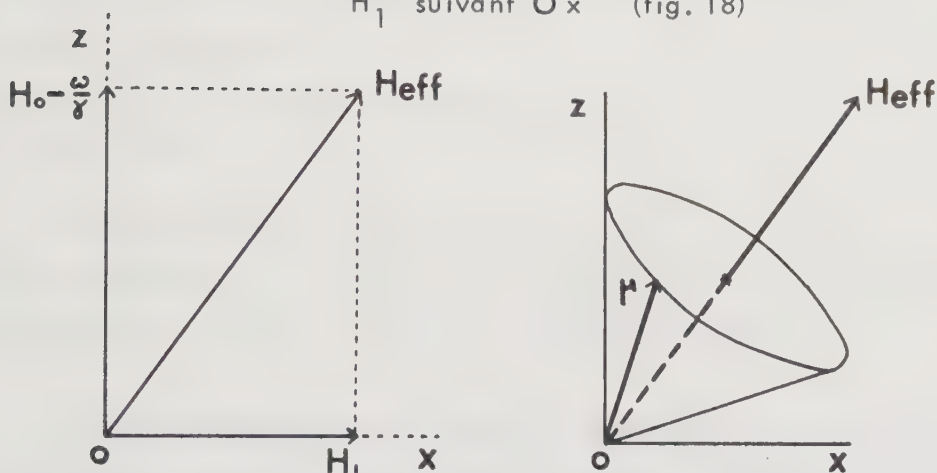


Fig. 18.— a) Champ effectif b) Mouvement du moment μ (20)

A la résonance ($\omega = \omega_0$), la composante suivant Oz s'annule et μ tourne autour de H_1 . Supposons μ orienté d'abord suivant Oz grâce à H_0 , si l'on applique H_1 pendant un temps t , μ va tourner dans le plan $yo z$ d'un angle θ :

$$\theta = \omega_0 t = \gamma H_1 t.$$

On peut choisir de façon à avoir $\theta = \pi$ (μ est alors opposé à H_0) ou $\theta = \frac{\pi}{2}$ (μ est alors dirigé suivant oy). H_1 est ensuite supprimé et μ reprend sa position d'équilibre après relaxation. Cette méthode, dite pulsée, permet de déterminer le temps de relaxation longitudinal T_1 .

Dans le cas général, l'aimantation induit un flux déphasé par rapport à H_1 . Si χ est la susceptibilité magnétique complexe de l'échantillon.

$$\chi = \chi' - j\chi''$$

l'inductance L_0 du circuit devient $L = L_0(1 + 4\pi\chi)$. En remplaçant L_0 par L dans l'expression de l'impédance complexe du circuit, il apparaît que χ' modifie

l'inductance du circuit tandis que χ'' en modifie la résistance. En compensant ces effets, on peut déterminer χ' et χ'' .

χ' s'annule à la résonance $\omega = \omega_0$ et χ'' passe par un maximum (fig. 19). La puissance absorbée étant proportionnelle à χ'' , sa détermination fournit la raie d'absorption :

$$P = \omega H_1^2 \chi'' \quad \text{par unité de volume.}$$

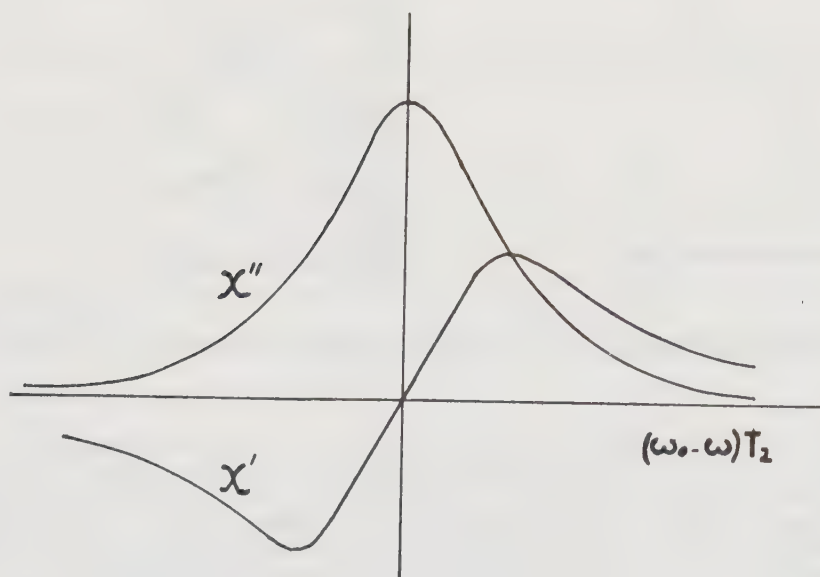


Fig. 19. — χ' et χ'' tracés en fonction de $(\omega_0 - \omega) T_2$ (20).

La largeur de la raie d'absorption est liée directement au temps de relaxation T_2 . La largeur à mi-hauteur est telle que $\Delta \omega_{1/2} = \frac{1}{T_2}$. On montre facilement que plus l'agitation des atomes dans le réseau est grande, plus la largeur de la raie diminue. En effet, lorsque l'atome saute d'un site à l'autre, il se produit de légères variations de champ local, provoquant de petits déphasages supplémentaires. Ces déphasages sont proportionnels au temps $\mathcal{C}$ pendant lequel ils se produisent. Si l'agitation croît, $\mathcal{C}$ décroît et la largeur de la raie diminue. Ce phénomène est connu sous le nom de "motional narrowing".

Alors que le déplacement chimique est produit par le champ magnétique qui résulte du mouvement des électrons, le "Knight schift" est produit par le champ magnétique résultant du couplage du moment magnétique associé au spin des électrons avec les noyaux. Ce déplacement de la raie de résonance se rencontre dans les métaux et est d'un ordre supérieur au déplacement chimique. Si l'alcalin n'est pas ionisé, un déplacement de Knight est à attendre du fait de la présence de l'électron s périphérique.

B - RESULTATS.

Les mesures ont été réalisées par D. Jérôme et J. Revelli au laboratoire de physique du solide de la Faculté des Sciences d'Orsay. Les mesures ont porté sur des échantillons Li_xZrS_2 à l'aide d'un spectromètre Varian.

Le fait essentiel mis en évidence est l'absence de Knight schift ; en effet, la fréquence de résonance est la même que celle trouvée sur un échantillon de LiBr. La figure 20 montre la dérivée de la courbe d'absorption pour $\text{Li}_{0,75}\text{ZrS}_2$ et LiBr. Cette dérivée s'annule dans les deux cas pour la même fréquence. D'autre part, la largeur de la raie est inférieure à 1 Gauss. Des valeurs supérieures sont habituellement attendues dans les solides. Le temps de relaxation T_1 à température ambiante mesuré par la méthode pulsée sur un échantillon $\text{Li}_{0,75}\text{ZrS}_2$ est $T_1 = 0,150$ s.

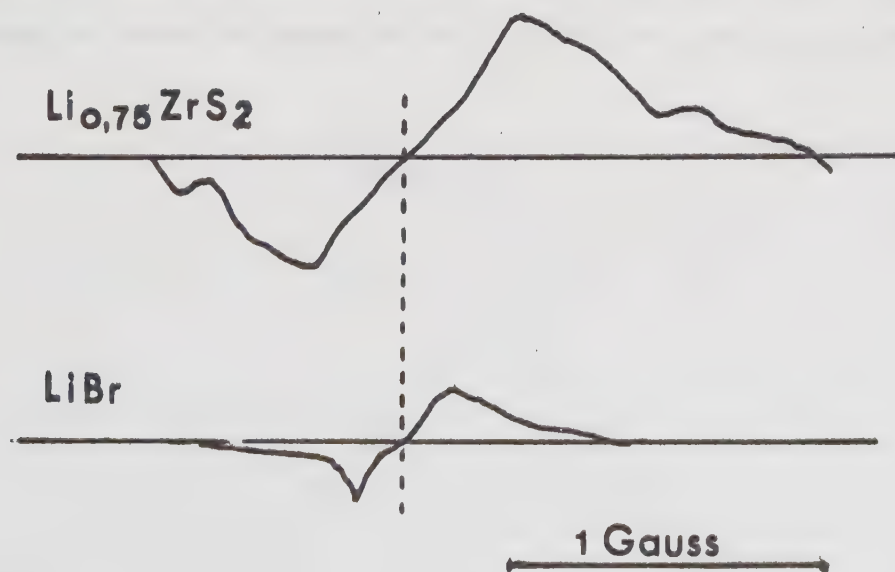


Fig. 20. — Dérivée des courbes d'absorption R.M.N. pour LiBr en solution et $\text{Li}_{0,75}\text{ZrS}_2$.

C - CONCLUSIONS.

L'absence de Knight shift implique une ionisation complète de l'alcalin même avec les faibles teneurs en alcalin ; il n'y a donc pas de transition de Mott se produisant pour une certaine teneur en alcalin. D'autre part, la largeur relativement faible de la raie d'absorption indique une mobilité élevée de l'alcalin ionisé dans les couches.

Ces résultats ont une certaine analogie avec ceux obtenus par Sienko et coll. sur $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (21). Ces composés ne montrent aucun Knight shift, la largeur de raie est faible et le temps de relaxation T_1 à la température ambiante est voisin de celui trouvé pour Li_xZrS_2 . Les auteurs concluent à une mobilité de l'ion Li^+ dans les tunnels de la structure V_2O_5 .

La mobilité de l'alcalin entre feuillets s'accorde bien avec le fait que nous n'ayons jamais observé d'ordre "horizontal" dans nos structures. Pour des compositions $\text{Li}_{0,25}\text{ZrS}_2$, $\text{Li}_{0,33}\text{ZrS}_2$ par exemple, on devrait retrouver les multiplicités $2a$, $a\sqrt{3}$, des séries M_xTiS_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) de Rouxel et Danot (10).

D'autres mesures sont en cours sur des échantillons M_xZrS_2 où $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Il est intéressant de connaître l'évolution de la mobilité lorsque la grosseur de l'alcalin augmente. D'autre part, une étude en fonction de la température sera entreprise pour suivre l'évolution de la largeur de raie et du temps de relaxation.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE SYSTEMES $T-ZrS_2$

($T = Fe, Co, Ni, Cu$).

CHAPITRE V

LES SYSTEMES Fe, Co, Ni - ZrS_2

L'étude récente de divers systèmes binaires sulfurés a montré leur complexité en même temps qu'elle s'avérait d'une richesse exceptionnelle au point de vue du nombre de phases obtenues et de leur filiation structurale. Les systèmes chrome-soufre (22), fer-soufre, titane-sélénium (23), titane-soufre (3) sont parmi les plus intéressants. Les phases obtenues apparaissent le plus souvent comme des distorsions monocliniques de mailles orthohexagonales apparentées au type $NiAs$. Les formules traduisent alors l'occupation plus ou moins totale par le métal des sites de coordination six de l'édifice. Cette occupation se faisant de façon ordonnée, en accord avec la démonstration thermodynamique de Bertaut (24), les mailles sont multiples les unes des autres et les différentes surstructures ainsi obtenues se traduisent par des formules simples telles que T_3X_4 ($T_{1,50}X_2$), T_5X_8 ($T_{1,25}X_2$), T_7X_8 ($T_{1,75}X_2$) etc ...

ZrS_2 ayant une structure CdI_2 , nous avons voulu compléter notre travail en recherchant si une pareille souplesse ne pouvait être observée pour divers systèmes T_xZrS_2 . L'étude faite dans le cas où T est un élément de la première période de transition a montré trois types de comportements :

- formation de Zr_3S_4 et des monosulfures TS dans le cas des éléments Ti, V, Cr, Mn. Le zinc mène également à Zr_3S_4 et ZnS ;
- obtention de solutions solides T_xZrS_2 pour $T = Fe, Co, Ni$;
- obtention d'une phase nouvelle dans le cas de cuivre.

Dans tous les cas, des quantités soigneusement pesées de ZrS_2 et de l'élément M pulvérulent très pur ont été finement mélangées et soumises à plusieurs cycles de chauffage de 5 jours chacun à $700^\circ C$ en tubes scellés de silice. Chaque période de chauffage est précédée d'une agitation prolongée des tubes, lesquels sont par ailleurs revêtus à l'intérieur d'un mince film protecteur de carbone. Avant ouverture, les tubes sont brutalement trempés à l'eau glacée. Des études ont également été menées ultérieurement à 600 , 800 et $900^\circ C$. Nous n'avons pas dépassé $950^\circ C$ car au-delà ZrS_2 perd du soufre (13). Le fer, le cobalt et le nickel provenaient de la décomposition de métaux carbonyles.

I - LE SYSTEME Fe - ZrS_2

Pour chaque opération et même pour celles mettant en œuvre de très faibles teneurs en fer ($x > 0,02$), les produits de réaction sont noirs. Les spectres X Debye-Scherrer ne présentent aucune raie attribuable au fer pour toute composition inférieure à $Fe_{0,37}ZrS_2$. Ces spectres sont proches de celui de ZrS_2 et peuvent s'indexer sur la base d'une conservation de la symétrie hexagonale de la maille d'accueil en faisant apparaître une variation faible et progressive de la valeur des paramètres.

La valeur limite $x = 0,37 \pm 0,02$ a été établie de façon plus précise par l'étude conjuguée des variations de densité et de paramètres.

La figure 21 rend compte de la variation $d = f(x)$. La cassure est nette pour $x = 0,37$ cependant que l'extrapolation à $x = 0$ mène sensiblement à la valeur 3,87, densité de ZrS_2 . Par ailleurs, pour $0 < x < 0,37$, les valeurs obtenues sont en accord avec celles que l'on peut calculer en admettant une insertion de fer dans ZrS_2 , au-delà de $x = 0,37$, elles correspondent au mélange $Fe_{0,37}ZrS_2$ - fer libre.

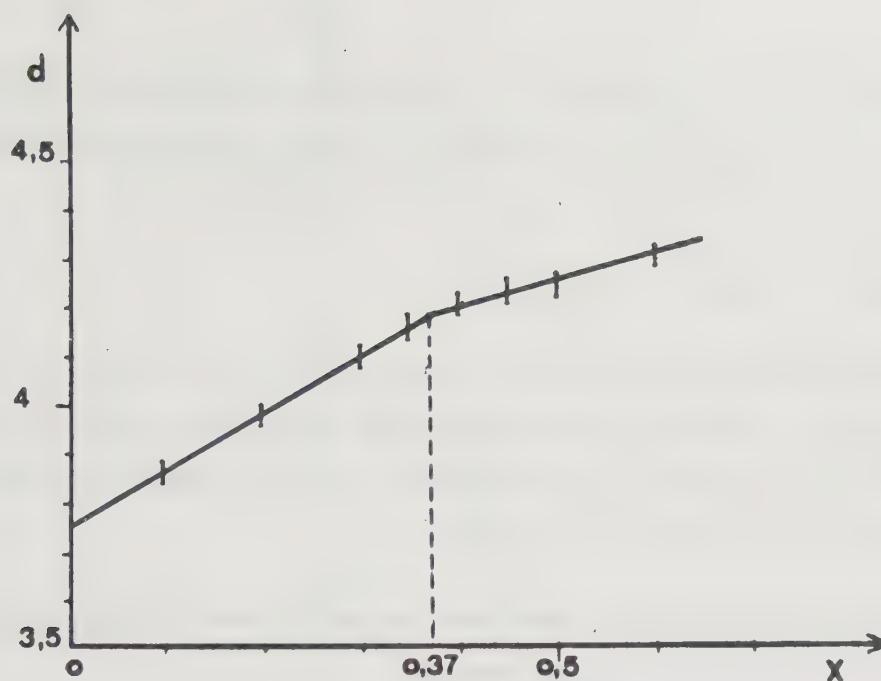


Fig. 21.— Variation de la densité dans le système Fe_xZrS_2 .

L'évolution des paramètres a été suivie en s'appuyant sur des spectres réalisés à la chambre de Guinier. Les courbes $a = f(x)$ et $c = f(x)$ obtenues (fig. 22) confirment la valeur de la limite $x = 0,37$. Elles rendent compte aussi de la continuité structurale depuis ZrS_2 ($x = 0$).

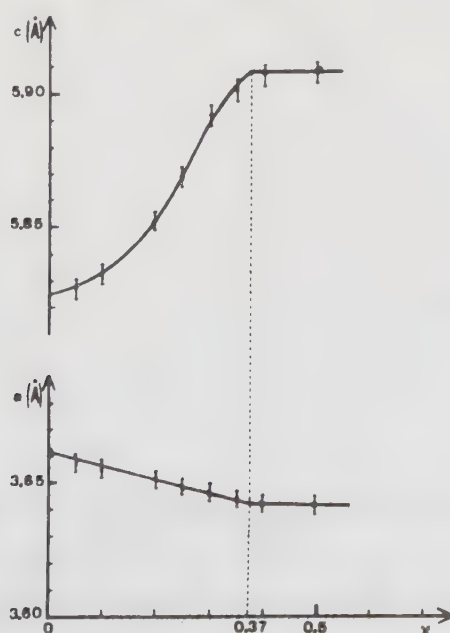


Fig. 22.— Variation des paramètres a et c dans le système Fe_xZrS_2 .

La teneur limite en fer pouvant être fonction de la température d'étude du système, nous avons repris le travail précédent à diverses températures entre 600 et 900°C : aucune variation sensible de la limite n'a pu être décelée.

II - LE SYSTEME Co - ZrS₂

On retrouve dans ce système les caractères essentiels du système Fe - ZrS₂. La valeur limite de x correspond à la composition Co_{0,45}ZrS₂ à 700°C. Pour des teneurs plus faibles en cobalt, il y a pénétration dans la structure d'accueil, au-delà, Co_{0,45}ZrS₂ coexiste avec du cobalt.

Les schémas 23 et 24 font apparaître les variations de densités et de paramètres telles qu'elles résultent de nos mesures.

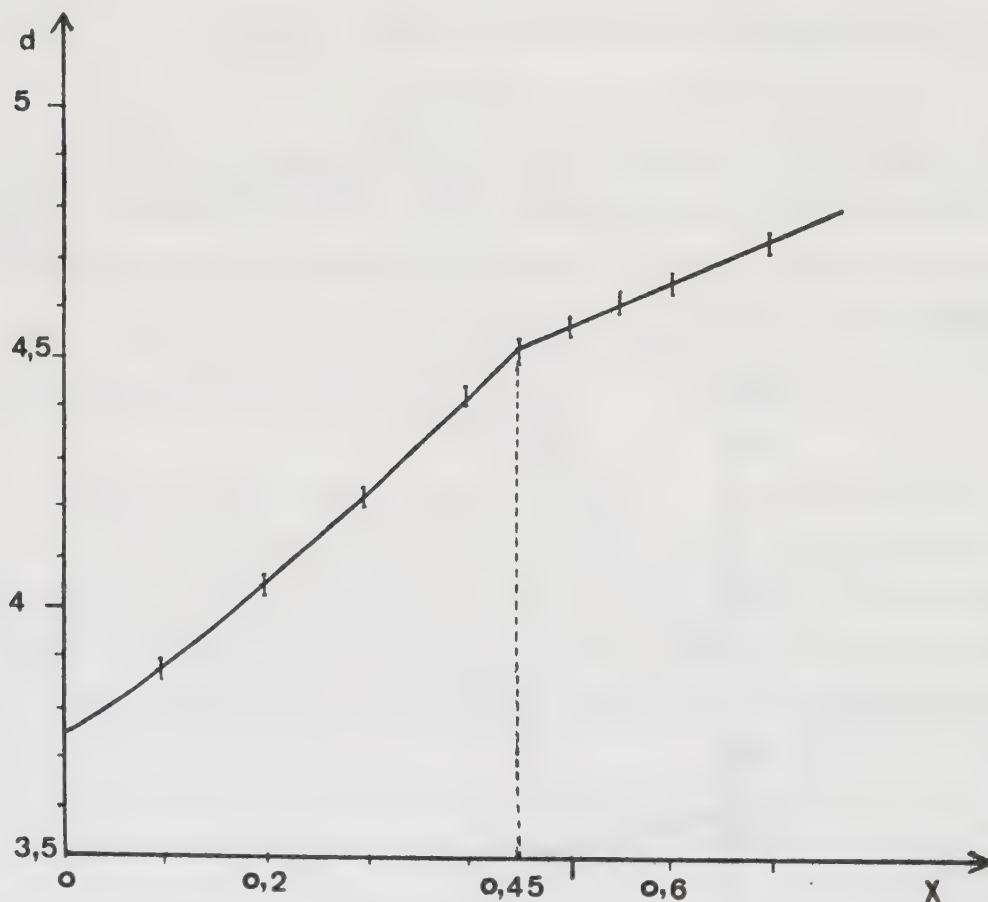


Fig. 23.— Variation de la densité dans le système CO_xZrS₂.

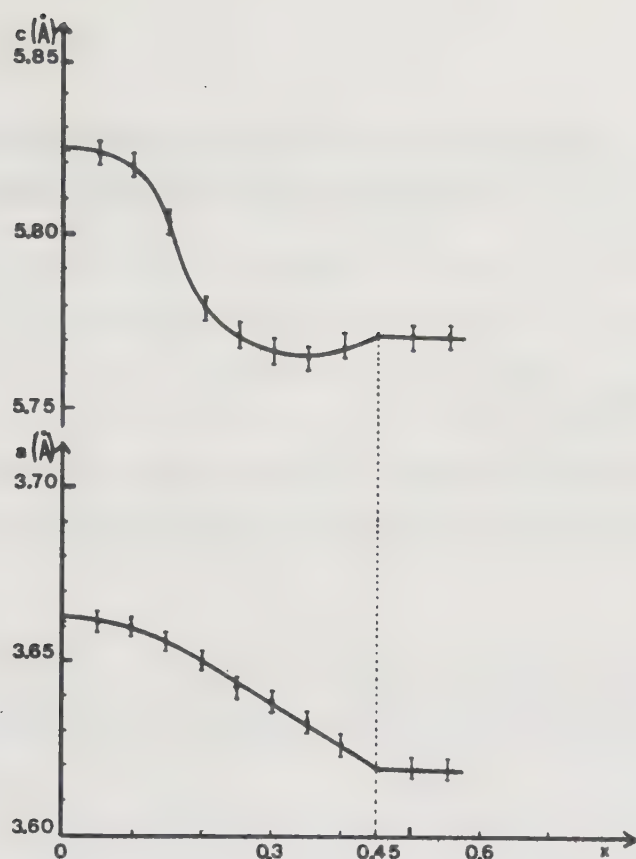


Fig. 24.— Variation des paramètres a et c dans le système Co_xZrS_2 .

L'évolution du paramètre c se fait de façon différente de ce qui a été observé dans le cas du fer : on observe cette fois une contraction avec un minimum pour $x = 0,33$.

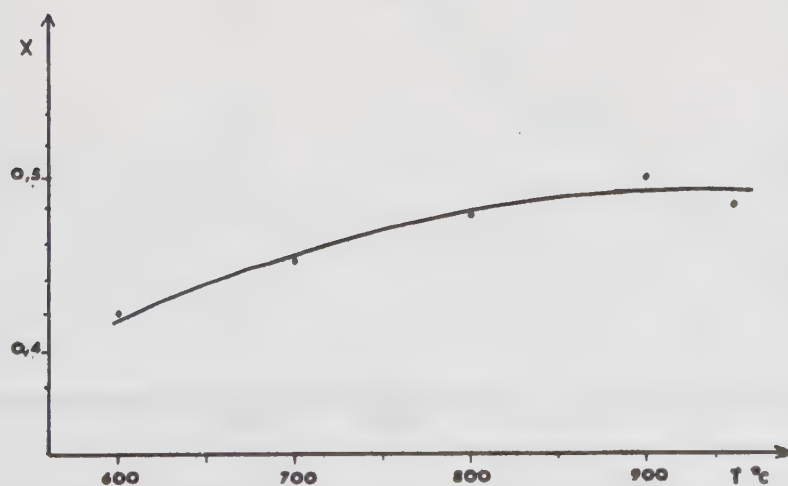


Fig. 25.— Variation de la limite en fonction de la température dans le système Co_xZrS_2 .

Une variation de la limite devient perceptible en fonction de la température (fig. 25). $x = 0,49 \pm 0,02$ semble marquer le terme ultime de cette évolution.

III - LE SYSTEME Ni - ZrS₂

Très proche du précédent, ce système dénote à 700°C une continuité jusqu'à une composition limite qui correspond cette fois à une valeur plus élevée de x ($x = 0,68$).

La figure 26 donne la variation de densité. La figure 27 représente les variations de paramètres a et c . Un minimum apparaît à la fois pour a et c pour $x = 0,50$.

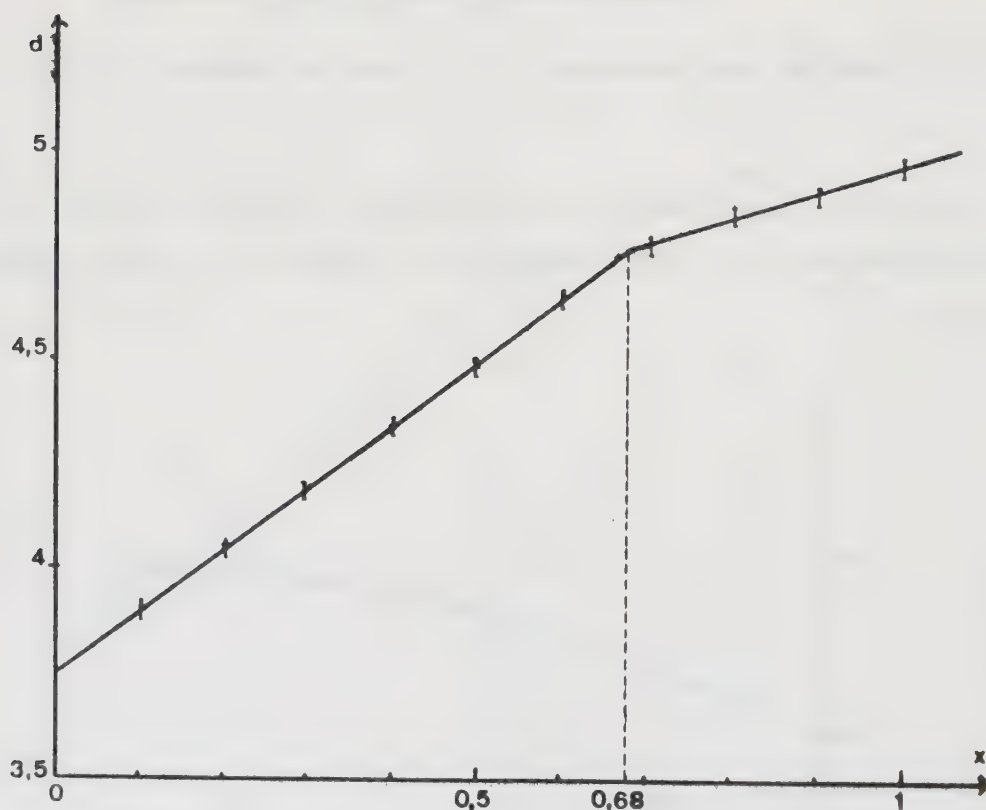


Fig. 26.- Variation de la densité dans le système Ni_xZrS₂.

Dans le cas du nickel, la valeur limite varie sensiblement en fonction de l'isotherme d'étude jusqu'à atteindre la valeur $x = 0,76 \pm 0,02$ (fig 28).

Il est remarquable que les teneurs maximum en inséré ($x \simeq 0,37$ pour Fe, 0,50 pour Co et 0,75 pour Ni), multipliées respectivement par les nombres 4, 3 et 2 mènent à un produit constant. Les facteurs géométriques étant conservés d'un élément à l'autre, les limites observées pourraient alors être en relation avec un phénomène de "saturation électronique" de la structure d'accueil (25). Toutefois, nous verrons que les mesures physiques réalisées (chapitre VII) ne permettent pas d'apporter une réponse à cette question.

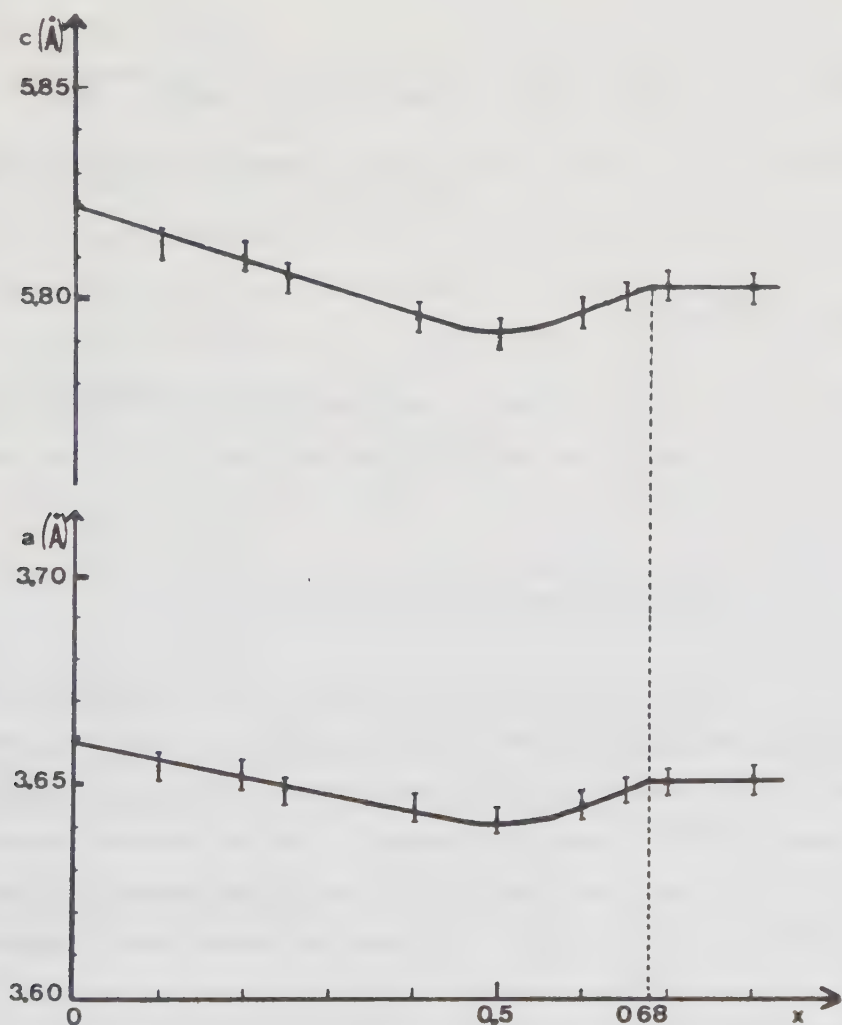


Fig. 27.— Variation des paramètres a et c dans le système Ni_xZrS_2 .

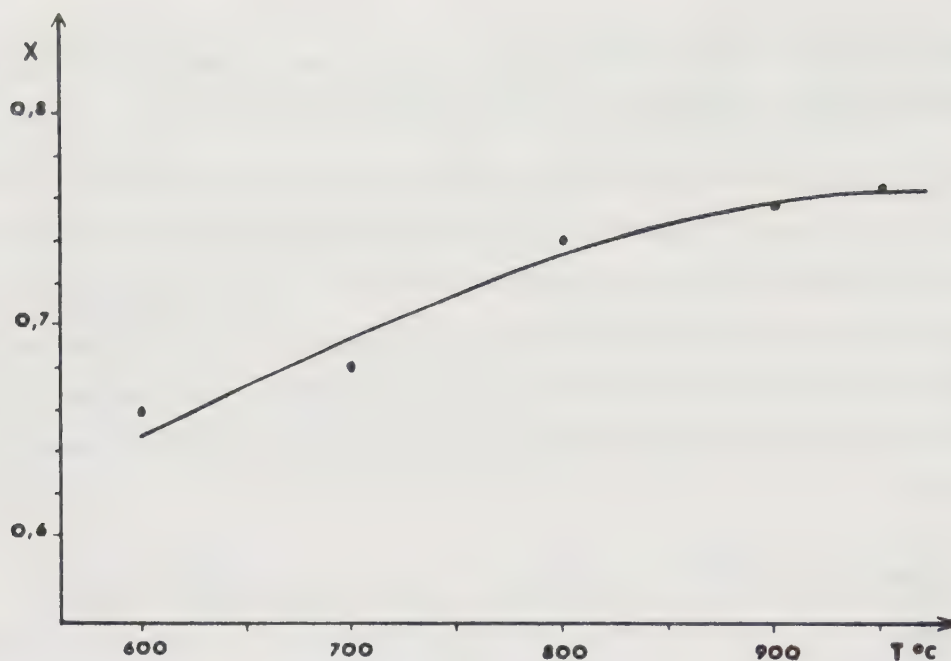


Fig. 28.— Variation de la limite en fonction de la température dans le système Ni_xZrS_2 .

IV - PROBLEMES DE DOSAGES.

Nous distinguerons entre le dosage des échantillons pulvérulents et celui des cristaux, les problèmes posés dans ce dernier cas en raison des faibles quantités concernées étant plus délicats.

A - DOSAGE des ECHANTILLONS PULVERULENTS.

Les quantités de métal de transition et de disulfure de zirconium mises en œuvre étant parfaitement connues par pesée, le problème consistait à vérifier qu'il ne se produisait pas d'attaque de la silice par le métal malgré la protection du film de carbone. Jusqu'à 950°C , une telle attaque n'a pas été mise en évidence. Sur quelques échantillons, nous avons dosé le métal par complexométrie et vérifié qu'il se retrouve en totalité dans le produit final avec une incertitude inférieure à 2 %.

Pour cela, les produits sont attaqués par l'acide sulfurique concentré. Après évaporation à sec, le produit est soluble dans l'eau. Le dosage se poursuit par les méthodes classiques de complexométrie par l'E.D.T.A. (26).

B — DOSAGE des CRISTAUX.

L'analyse chimique précédente pratiquée sur des cristaux obtenus par transport sous pression d'iode nous a permis de constater que la composition des cristaux s'écartait sensiblement de celle des poudres dont ils étaient issus. D'autre part, cette composition pouvait varier suivant la zone du tube où ils avaient pris naissance.

Il a paru nécessaire de connaître la composition dans chaque zone et, pour l'étude structurale, la composition du cristal même utilisé. Dans ce dernier cas, nous avons eu recours à la sonde de Castaing de l'Ecole de Mécanique de Nantes. Pour les mesures physiques, nous avons souhaité obtenir une meilleure précision tout en ne mettant en œuvre que de faibles quantités de cristaux (quelques mg).

Le laboratoire d'application des R.X. de Philips-Industrie a bien voulu s'intéresser à notre problème et a effectué des dosages par fluorescence X. Son étude concerne la comparaison de la reproductibilité des mesures par fluorescence X effectués sur poudres et sur perles au borax. Nous indiquons ci-dessous le mode opératoire et les résultats obtenus.

1) - Préparation des échantillons.

Les mesures sur poudres sont faites directement après broyage des échantillons dans un mortier en agate.

Pour les mesures sur perles, quelques mg du produit (de 4 à 10 mg), après attaque par l'acide nitrique, sont fondus avec 3 mg de tétraborate de lithium à 1100°C ou de tétraborate de sodium entre 950 et 1000°C.

2) - Conditions analytiques.

L'appareil utilisé est un spectromètre séquentiel automatique pW 1212 équipé d'un tube à anode de chrome. Le détecteur est un compteur à flux gazeux argon-méthane (90 % - 10 %).

3) - Résultats.

- détermination du rapport T/Zr -

Il est nécessaire d'abord de tracer des courbes d'étalonnage à partir de produits sur poudre de compositions connues. Par exemple, les fig. 29 et 30 représentent les courbes d'étalonnage $\frac{I_{CoK\alpha}}{I_{ZrK\alpha}}$ en fonction de x (x variant de 0,1 en 0,1 dans Co_xZrS_2) obtenues respectivement sur poudres et sur perles.

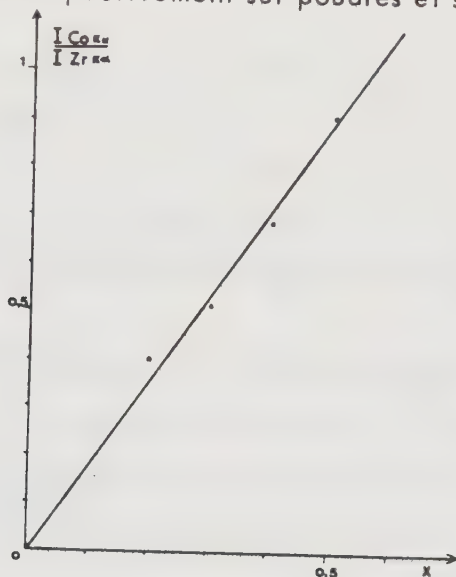


Fig. 29.- Courbe d'étalonnage du rapport Co/Zr obtenu sur poudres.

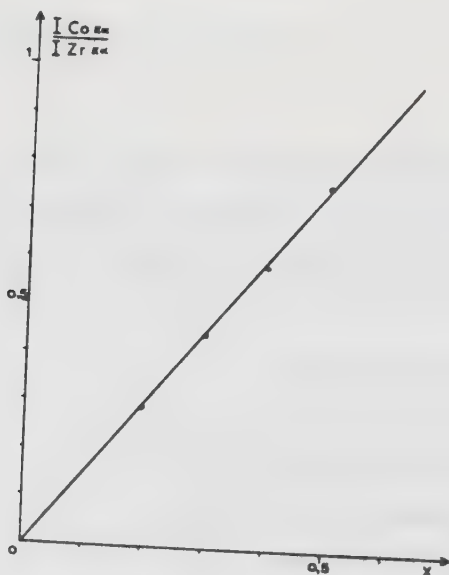


Fig. 30.- Courbe d'étalonnage du rapport Co/Zr obtenu sur perles.

Le tableau V compare les résultats obtenus pour quatre échantillons.

- TABLEAU V -

Co/Zr sur poudres	Co/Zr sur perles
0,028	0,028
0,21	0,18
0,236	0,276
0,100	0,092

Détermination du rapport Co/Zr par fluorescence X sur poudres et sur perles.

Les courbes d'étalonnage et la reproductibilité des mesures sont meilleures sur perles que sur poudres ; dans ce dernier cas, la granulométrie influe sur le résultat. La précision est de l'ordre de 4 % pour la mesure du rapport M/Zr dans le cas des perles, elle est plus mauvaise dans le cas des poudres.

- détermination du rapport S/Zr -

La détermination de ce rapport est impossible à partir de perles car une partie du soufre est perdue lors de la fusion, par contre elle est possible sur poudres. Il est préférable d'autre part de considérer le rapport $SK\alpha / ZrL\alpha$ plutôt que le rapport $SK\alpha / ZrK\alpha$: en effet, le premier est moins influencé par les variations d'absorption massique de la substance, les longueurs d'onde $SK\alpha$ et $ZrL\alpha$ étant plus proches ($SK\alpha = 5,373 \text{ \AA}$, $ZrL\alpha = 6,07 \text{ \AA}$, $ZrK\alpha = 0,788 \text{ \AA}$). Néanmoins, les rapports relevés pour les différents échantillons montrent des dispersions encore importantes rendant cette méthode peu propice à un dosage précis du soufre.

V - STRUCTURE DES PHASES $T_x ZrS_2$.

A - ETUDE de MONOCRISTAUX $Ni_x ZrS_2$.

En mettant en œuvre une méthode de transport sous pression d'iode, avec un gradient de température de 900 à 950°C, nous avons pu obtenir des monocristaux pour différentes compositions dans les séries du fer, du cobalt et du nickel.

L'étude structurale a été menée sur un cristal de composition $\text{Ni}_{0,45} \text{ZrS}_2$ issu d'une poudre $\text{Ni}_{0,50} \text{ZrS}_2$. Ce cristal a été analysé à la sonde de Castaing.

1) - Vérification de la symétrie cristalline.

Il n'était pas inutile de vérifier la symétrie cristalline. De faibles distorsions monocliniques de mailles orthohexagonales de type NiAs sont en effet souvent la règle dans les phases sulfurées des éléments de transition.

Les spectres de poudre considérés jusqu'à présent ne pouvaient être concluants à cet égard. Seuls les diagrammes de Laue par transmission et les figures d'axes de cônes effectuées à la chambre de précession de Buerger peuvent permettre de conclure : la symétrie des cristaux étudiés est bien trigonale.

Pour la composition $\text{Ni}_{0,45} \text{ZrS}_2$, les paramètres de la maille valent :

$$\begin{aligned} a &= 3,642 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c &= 5,796 \pm 0,005 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

La densité mesurée $d = 4,50$ implique la présence d'un motif $\text{Ni}_{0,45} \text{ZrS}_2$ par maille ($d_{\text{calc}} = 4,58$). L'indexation des différentes taches ne permet de relever aucune règle d'extinction particulière. Le groupe de Laue est $\bar{3}m$.

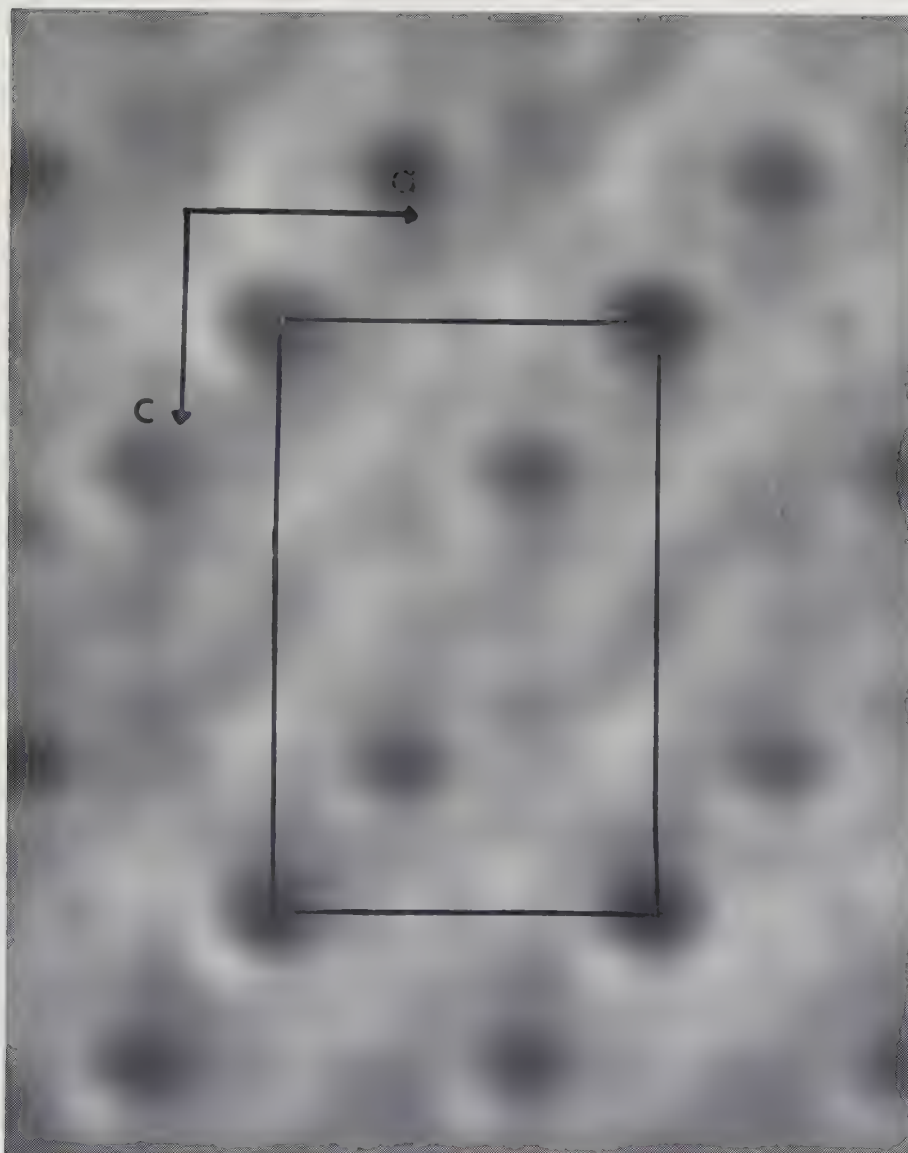
Parmi les 6 groupes spatiaux possibles, nous avons choisi le groupe $P\bar{3}m_1$ en raison de la similitude des spectres avec ceux de ZrS_2 . L'étude complète justifiera ce choix.

2) - Structure de $\text{Ni}_{0,45} \text{ZrS}_2$.

Pour les différentes séries de plans hkl nous avons mesuré le noircissement des taches de diffraction obtenues sur diagrammes de précession et de Weissenberg intégrés. 138 taches ont été analysées.

Le noircissement d'une tache d'indices hkl est fonction de l'intensité du faisceau diffracté par le plan hkl correspondant. Cette intensité est donnée par l'expression

$$I_{hkl} = K \cdot L_{hkl} \cdot P_{hkl} \cdot F_{hkl}^2$$



Cliché A - $\text{Ni}_{0.45}\text{ZrS}_2$ - Projection de la fonction de Patterson sur le plan XOZ

où L_{hkl} , P_{hkl} , F_{hkl} sont respectivement le facteur de Lorentz, le facteur de polarisation et le facteur de structure du plan considéré. K , facteur de proportionnalité, est constant pour toutes les mesures relatives à une même expérience. Après correction par le facteur de Lorentz-Polarisation, les mesures en valeur relative des intensités I_{hkl} déduites du noircissement des taches nous mènent aux différentes valeurs F_{hkl}^2 .

Nous avons alors étudié les fonctions de Patterson

$$P_{(u,v,w)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Le cliché représente la projection de la fonction de Patterson sur le plan xoz effectué au photosommateur de Von Eller :

$$P_{(u,w)} = \frac{1}{S} \sum_h \sum_l F_{h0l}^2 \cos 2\pi (hu + lw).$$

L'examen des diagrammes de Patterson généralisés nous permet d'envisager les positions atomiques suivantes :

Zr en position 1a	0	0	0
S en position 2d	{	1/3	1/3 z
		2/3	1/3 $\bar{z}$
Ni (0,45 statistiquement en position 2d)	{	1/3	2/3 z'
		2/3	1/3 $\bar{z}'$

Après plusieurs cycles d'affinage, le facteur de reliabilité pondéré R défini par

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_c| - Z_K |F_o| \right|}{\sum_{hkl} Z_K |F_o|} \quad \text{vaut } R = 0,15$$

$$\text{avec } Z_K = \frac{\sum_{hkl} |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

L'introduction des facteurs de température isotropes en utilisant le schéma de Wilson abaisse le facteur R à la valeur 0,13. Les facteurs de température isotropes sont indiqués dans le tableau VI.

– TABLEAU VI –

Atomes	B
Zr	0,48
S	0,60
Ni	0,61

Nous avons ensuite pris en considération les facteurs de température anisotropes et procédé à un nouvel affinement des coordonnées atomiques. Nous obtenons finalement la valeur de 0,07 pour le facteur R. Les paramètres caractéristiques des atomes sont indiqués dans le tableau VII.

– TABLEAU VII –

Coordonnées et facteurs de température anisotropes de $\text{Ni}_{0,45}\text{ZrS}_2$

Atomes	Position	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}
Zr	1 (a)	0	0	0	0,0026	0,0026	0,022
S	2 (d)	1/3	2/3	0,255 (1)	0,00027	0,00027	0,0017
Ni	2 (d)	1/3	2/3	0,650 (4)	0,0002	0,0002	0,0015

Les facteurs de structure calculés et observés pour les 138 plans hkl sont indiqués dans le tableau XIII de l'annexe.

3) - Description de la structure.

Il est tout à fait remarquable que les positions prises par le nickel ne correspondent pas à un passage structural $\text{CdI}_2 - \text{NiAs}$. Le système Ni-TiS_2 étudié par Danot et Rouxel (10) était au contraire en accord avec une telle évolution : les diverses phases T_xTiS_2 correspondent aux différentes possibilités d'ordre entre positions de coordinence six occupées par le nickel et positions demeurées vides entre

feuillets successifs TiS_2 . La dissymétrie de l'environnement du nickel est alors responsable, dans certains cas, d'un abaissement de symétrie de l'ensemble, et oblige à se référer à une maille monoclinique dérivée de la maille orthohexagonale.

Ici le nickel présente un environnement sulfuré tétraédrique. La structure est représentée sur la figure 31. Les différentes distances sont par ailleurs données dans le tableau VIII.

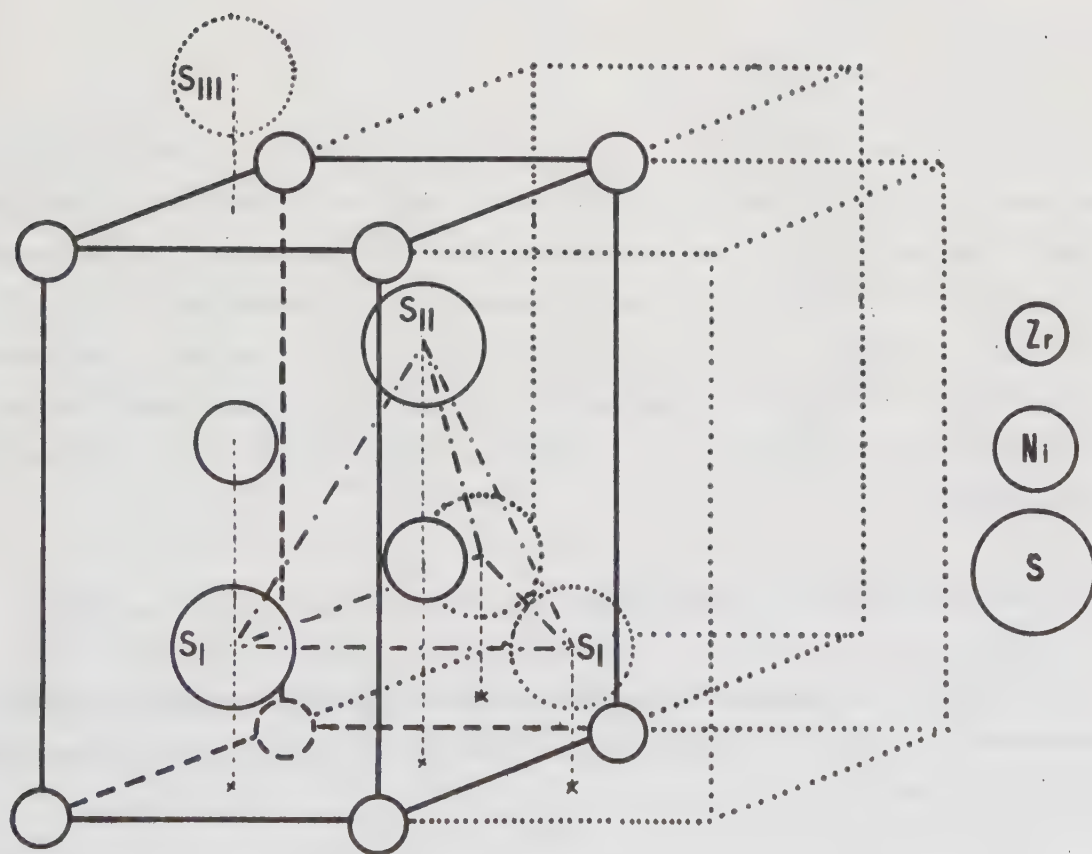


Fig. 31. — Structure de $\text{Ni}_{0.45}\text{ZrS}_2$.

- TABLEAU VIII -

Distances et angles dans $\text{Ni}_{0,45}\text{ZrS}_2$

Zr - Zr	3,642(4)	Å	Ni - S _I	2,174(8)	Å
S _I - S _I	3,642(4)	Å	Ni - S _{II}	2,29 (3)	Å
S _I - S _{II}	3,534(9)	Å	S _I - Ni - S _{II}	104,7(7)	°
S _{II} - S _{III}	3,627(9)	Å	S _I - Ni - S _I	114,2(8)	°
Ni - Ni	2,73 (2)	Å	S - Zr - S	90,0 (5)	°
Zr - S	2,570(5)	Å			

4) - Surstructure 2a', 2c'.

Les courbes de variations des paramètres en fonction de x dans Ni_xZrS_2 présentent un minimum pour $x = 0,50$. Un tel phénomène déjà observé dans d'autres séries telles que Ni_xNbS_2 ou Ni_xNbSe_2 (pour la valeur $x = 0,25$) correspondrait à l'établissement d'une surstructure. En soumettant une composition $\text{Ni}_{0,50}\text{ZrS}_2$ à un recuit prolongé (plusieurs semaines à 500°C et en refroidissant très lentement l'échantillon, nous avons pu observer à la chambre de Guinier l'apparition de raies très fines ne pouvant s'indexer qu'en doublant les paramètres a et c (tableau XIV de l'annexe).

B - TRANSPOSITION des RESULTATS aux PHASES Fe_xZrS_2 et Co_xZrS_2 .

A partir de diffractogrammes réalisés sur des échantillons bien cristallisés, nous avons pu vérifier l'isotypie entre produits Fe_xZrS_2 et Co_xZrS_2 d'une part, Ni_xZrS_2 d'autre part.

La transposition des résultats obtenus dans le cas du nickel conduit au meilleur résultat entre intensités observées et calculées en attribuant au fer et au cobalt la coordonnée $z = 0,640(5)$ et au soufre la coordonnée $z' = 0,254(1)$. Les diagrammes de poudre sont indiqués aux tableaux XV et XVI de l'annexe.

Les facteurs de reliabilité, sans introduire de facteurs de température, prennent alors les valeurs $R = 0,08$ pour l'échantillon $\text{Fe}_{0,35}\text{ZrS}_2$ et $R = 0,06$ pour $\text{Co}_{0,45}\text{ZrS}_2$. Le petit nombre de réflexions que comportent les diagrammes de poudre (27 réflexions) peut expliquer que les valeurs obtenues pour le facteur R soient meilleures que dans le cas du nickel. Le tableau IX donne les différentes distances interatomiques rencontrées dans les deux composés.

- TABLEAU IX -
Distances et angles

Atomes	$\text{Co}_{0,45}\text{ZrS}_2$		$\text{Fe}_{0,35}\text{ZrS}_2$	
Zr - Zr	3,620(4)	Å	3,642(4)	Å
$\text{S}_I - \text{S}_I$	3,620(4)	Å	3,642(4)	Å
$\text{S}_I - \text{S}_{II}$	3,52(1)	Å	3,59(1)	Å
$\text{S}_{II} - \text{S}_{III}$	3,61(1)	Å	3,67(1)	Å
M - M	2,64(4)	Å	2,68(4)	Å
Zr - S	2,556(4)	Å	2,585(4)	Å
M - S_I	2,18(1)	Å	2,19(1)	Å
M - S_{II}	2,23(3)	Å	2,28(3)	Å
$\text{S}_I \text{ M } \text{S}_{II}$	106(1)	°	107(1)	°
$\text{S}_I \text{ M } \text{S}_I$	112(1)	°	112(1)	°

Le même type structural a été rencontré par Ballestracci et Bertaut pour $\text{T}_x\text{Cu}_y\text{S}_2$ avec $\text{T} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ et Lu (27).

.....

CHAPITRE VI

LE SPINELLE DIRECT CuZr_2S_4

Une étude systématique, à diverses températures progressivement croissantes, de mélanges intimes cuivre- ZrS_2 pulvérulent, dans les conditions opératoires décrites précédemment, fait apparaître la formation d'une phase nouvelle, à partir de l'isotherme $t = 600^\circ\text{C}$ et au voisinage de la composition $\text{Cu}_{0,50}\text{ZrS}_2$.

I - ETUDE STRUCTURALE

L'étude structurale menée par diffraction X sur un produit de composition $\text{Cu}_{0,50}\text{ZrS}_2$ (CuZr_2S_4) révèle une maille de symétrie cubique. Le paramètre a , précisé par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay pour les angles supérieurs à 60° vaut

$$a = 10,378 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

L'indexation des différentes distances réticulaires (tableau XVII de l'annexe) permet de relever un certain nombre de conditions d'existence : les taches d'indices hkl doivent être telles que $h + k$, $k + l$, $l + h = 2n$ et pour les taches $0kl$ on doit avoir $k + l = 4n$. Ceci permet de caractériser le groupe spatial $Fd3m$ des spinelles. La densité, $d_{\text{obs}} = 4,34$, correspond à la présence de huit motifs CuZr_2S_4 par maille élémentaire : $d_{\text{calc}} = 4,44$.

La détermination du taux d'inversion qui fixe les répartitions atomiques a été faite par la méthode des intensités de raies (28). Les valeurs de l'expression

$\log I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}}$ en fonction de $\sin^2 \theta$ dans les deux cas extrêmes de répartition sont reportées sur la fig. 32.

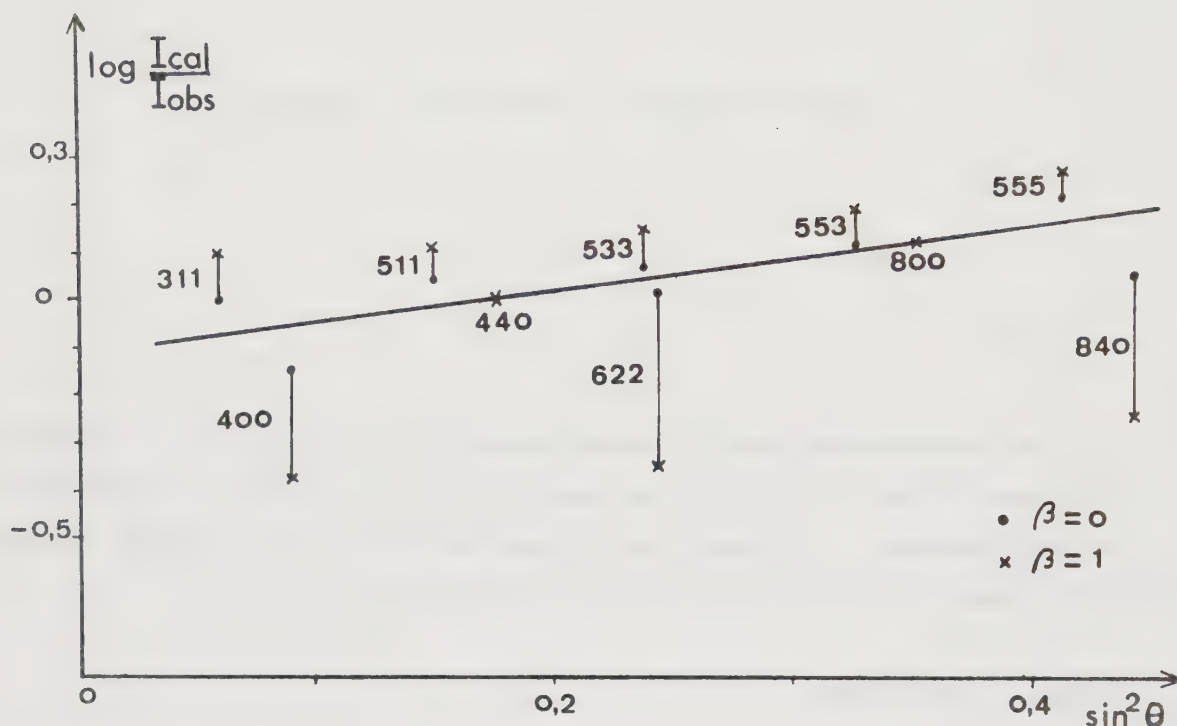


Fig. 32. — $\log \frac{I_{\text{calc}}}{I_{\text{obs}}}$ en fonction de $\sin^2 \theta$ dans le cas des configurations directe et inverse pour $\text{Cu}_{0,50}\text{ZrS}_2$.

Nous n'avons pas considéré les raies d'angles de diffraction inférieures à 15° car la perte d'intensité qui les affecte conduit à une variation de la fonction $\log (I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}}) = f(\sin^2 \theta)$ qui n'est plus linéaire. Les plans invariants 440 et 800 permettent de préciser la fonction de température. Pour mettre à la même échelle les intensités $I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}}$ nous avons pris comme référence la raie 440 en posant $I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}} = 1$ pour cette raie. Il apparaît clairement sur la figure, notamment par la lecture des valeurs correspondant aux plans les plus sensibles (tels que 400, 622, 840) que la configuration est directe ($\beta = 0$).

En prenant en considération les positions atomiques impliquées par cette configuration, un calcul de facteur de reliabilité a été effectué. Il mène à l'excellente

valeur $R = 0,03$. Le détail des résultats est donné en annexe (tableau XVIII). Des essais de variation du paramètre u montrent que la valeur minimale de R correspond à la valeur idéale $u = 0,375$ (nous avons trouvé exactement $u = 0,3736 \pm 0,0026$).

II - NON STOECHIOMETRIE

Le spinelle présente une vaste plage de non stoechiométrie vers les faibles teneurs en cuivre. Sa formation continue d'être observée par mise en œuvre de quantités de cuivre progressivement décroissantes, jusqu'à la composition $\text{Cu}_{0,27}\text{ZrS}_2$. Au-delà se manifeste un domaine biphasé spinelle-disulfure non attaqué. Il n'a pas été possible de mettre en évidence d'autres phases dans le système. Du côté des fortes teneurs, une région biphasée spinelle-cuivre métallique apparaît au-delà de la composition $\text{Cu}_{0,50}\text{ZrS}_2$.

Le paramètre a demeure constant tout au long de la plage de composition du spinelle, ce qui ne facilite pas la détermination précise des limites. L'étude de la variation de densité de produits $x\text{Cu}-\text{ZrS}_2$ fait apparaître une cassure nette à $x = 0,50$ mais ne permet pas une détermination de la limite inférieure en raison des lois de variations très proches de part et d'autre (fig.33). La valeur 0,27 résulte d'un examen attentif des diagrammes de Guinier : dans ces conditions, une erreur de $\pm 0,02$ est possible.

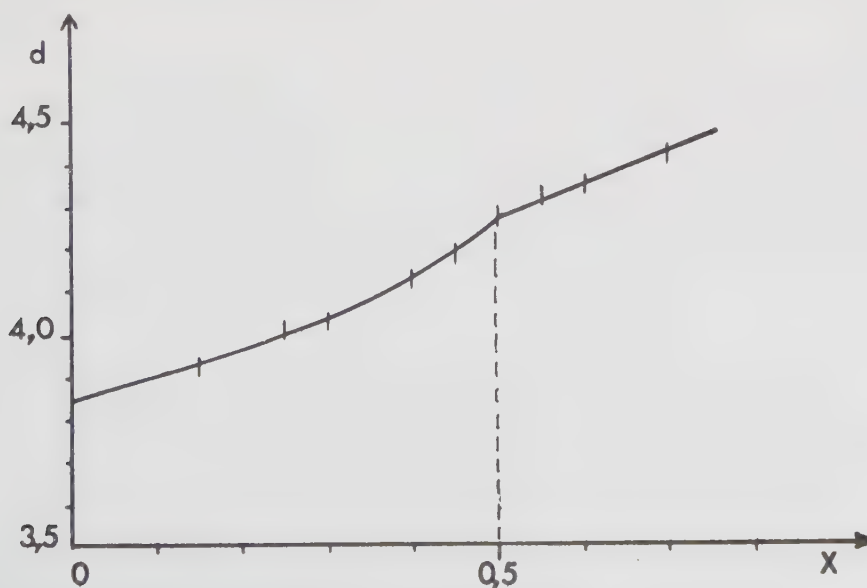


Fig. 33.— Variation de la densité dans le système Cu_xZrS_2 .

La non stoechiométrie du spinelle correspond à des vacances en cuivre au sein des sites tétraédriques. Nous avons fait plusieurs cycles complets de calculs structuraux pour divers échantillons $\text{Cu}_{1-y}\text{Zr}_2\text{S}_4$ en tenant compte des diverses hypothèses possibles : à chaque fois le meilleur accord conduit à admettre un peuplement déficitaire en cuivre des sites tétraédriques.

■■■■■■■■

CHAPITRE VII

PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DES PHASES T_xZrS_2 $T = Fe, Co, Ni, Cu$

I - MESURES ELECTRIQUES

A - DETERMINATIONS EXPERIMENTALES.

De nombreuses mesures électriques ont été réalisées sur barreaux frittés par la méthode des quatre pointes (29). La cellule utilisée a été construite au laboratoire sur la base des indications fournies par A. Casalot (30). Cependant, des cristaux ont été obtenus pour divers échantillons T_xZrS_2 ($T = Fe, Co, Ni$) : de belles plaquettes hexagonales de quelques mm^2 de surface ont été étudiées entre -196 et $+200^\circ C$ à l'aide d'une cellule de mesures construite par M. Spiesser (31). Suivant que le monocristal est de type semi-conducteur ou métallique, nous employons le montage du pont de Wheatstone ou celui du pont double de Thomson.

Les dimensions géométriques du cristal sont mesurées au palmer ou au microscope à vernier, les contacts électriques sont effectués grâce à des fils d'or collés sur le cristal au moyen d'une peinture à l'argent. La géométrie des échantillons d'une part, leur résistance électrique suffisamment élevée d'autre part, justifient cette façon de procéder.

La faible épaisseur des plaquettes n'a malheureusement pas permis d'étudier l'anisotropie électrique des échantillons. Par ailleurs, les courbes de conductivité ne font apparaître aucun accident en fonction de la température dans le domaine étudié, de sorte que la connaissance des énergies d'activation constitue le seul véritable renseignement fourni par ces mesures.

Les variations $\log \sigma = f \left(\frac{10^3}{T} \right)$ sont proches sur barreaux frittés et sur cristaux.

Les résultats obligent à distinguer entre l'ensemble homogène formé par Fe, Co, Ni d'une part et le cas du cuivre d'autre part.

— Cas des phases T_xZrS_2 avec $T = Fe, Co, Ni$ —

Pour toute composition, la conductivité croît avec la température selon un comportement classique de type semi-conducteur. Les figures 34, 35 et 36 montrent les valeurs prises par $\log \sigma$ en fonction de $1/T$ respectivement dans le cas du fer, du cobalt et du nickel. Les variations sont linéaires.

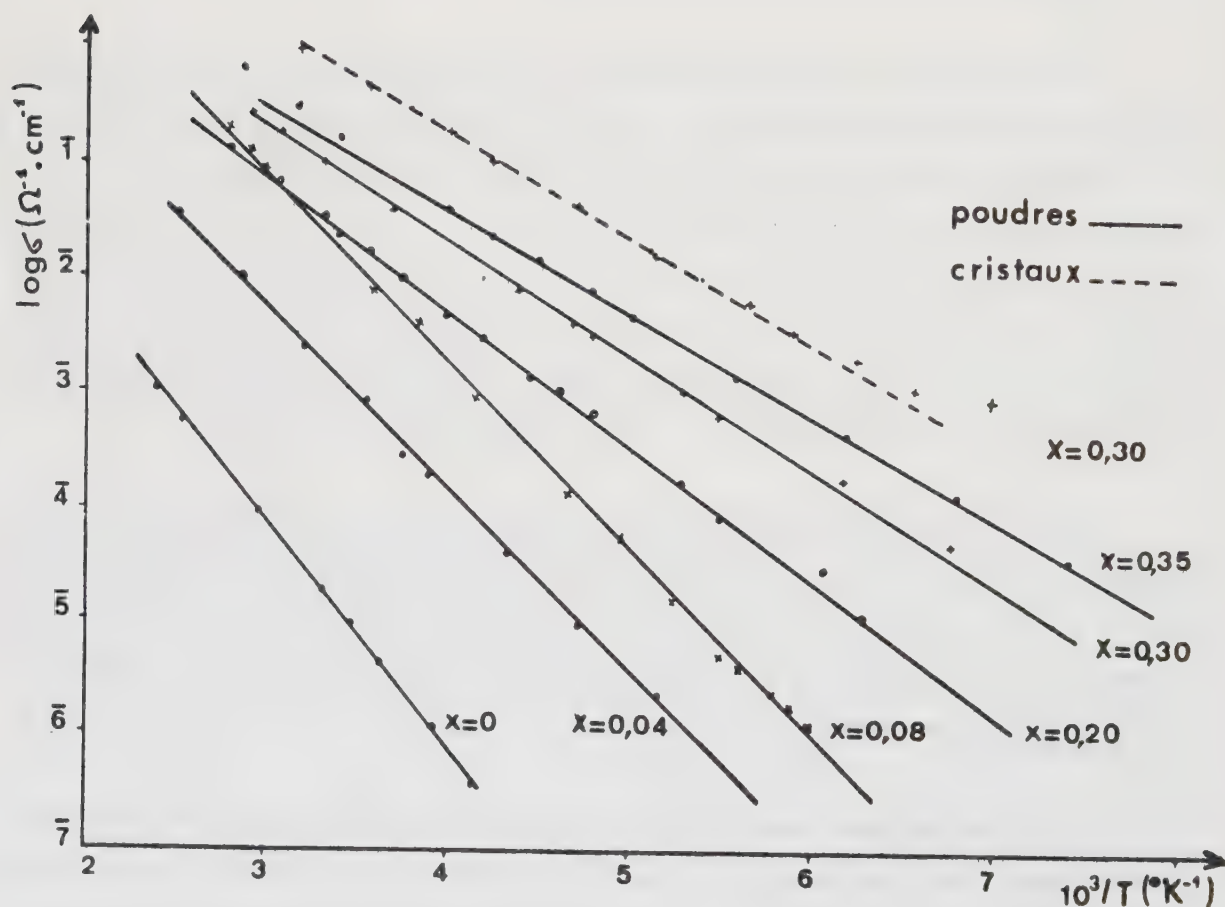


Fig. 34.— Variations thermiques de la conductivité électrique dans le système Fe_xZrS_2 .

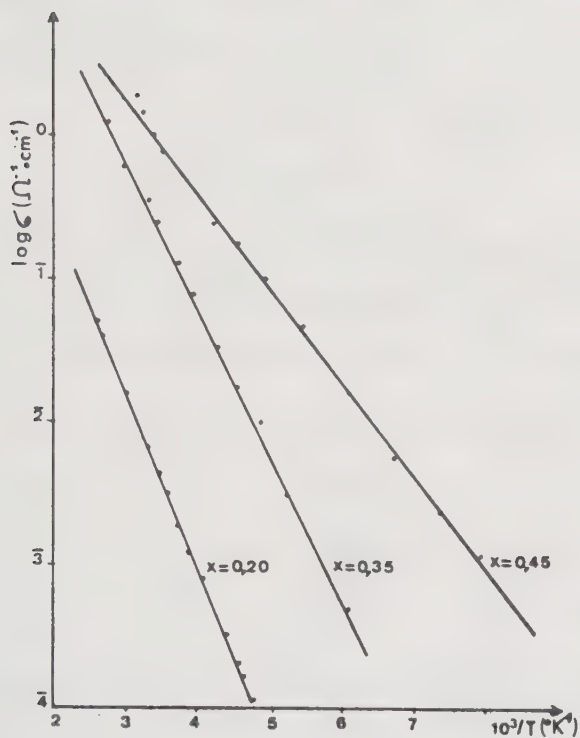


Fig. 35.— Variations thermiques de la conductivité électrique dans le système Co_xZrS_2 (mesures sur poudres).

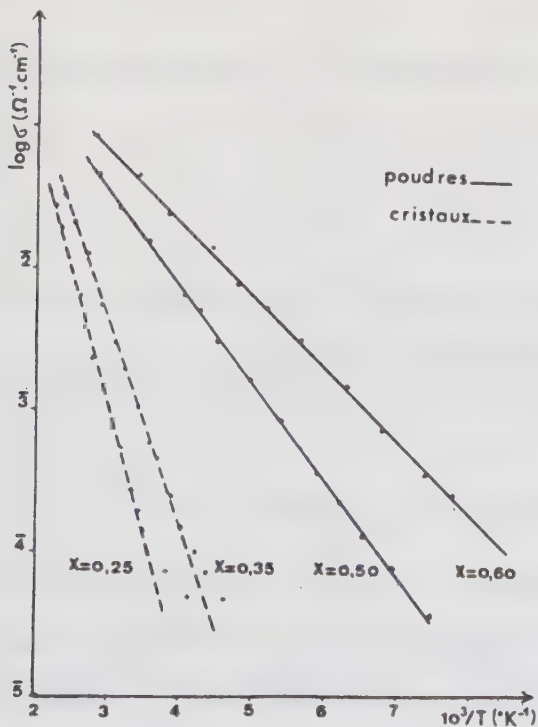


Fig. 36.— Variations thermiques de la conductivité électrique dans le système Ni_xZrS_2 .

Pour une série d'échantillons relatifs à un même métal, lorsque la teneur en inséré croît, la conductivité augmente mais la pente des droites, donc l'énergie d'activation décroît faiblement (tableau X).

– TABLEAU X –

Energie d'activation des phases T_xZrS_2 ($T = Fe, Co, Ni$).

	x	ΔE (eV)
ZrS_2		0,40
Fe	0,04	0,32
	0,08	0,32
	0,20	0,23
	0,30	0,19
	0,30 *	0,18
	0,35	0,18
Co	0,20	0,24
	0,35	0,20
	0,45	0,13
Ni	0,25 *	0,34
	0,35 *	0,28
	0,50	0,13
	0,60	0,10
* Mesures sur cristaux		

– Cas du spinelle $Cu_{0,50-y}ZrS_2$

Les mesures dénotent un comportement métallique illustré par les courbes de la figure 37. L'interprétation de ce résultat peut être proposée par référence aux travaux de Wold sur les thio-spinelles (32), aussi traiterons-nous d'abord de ce cas.

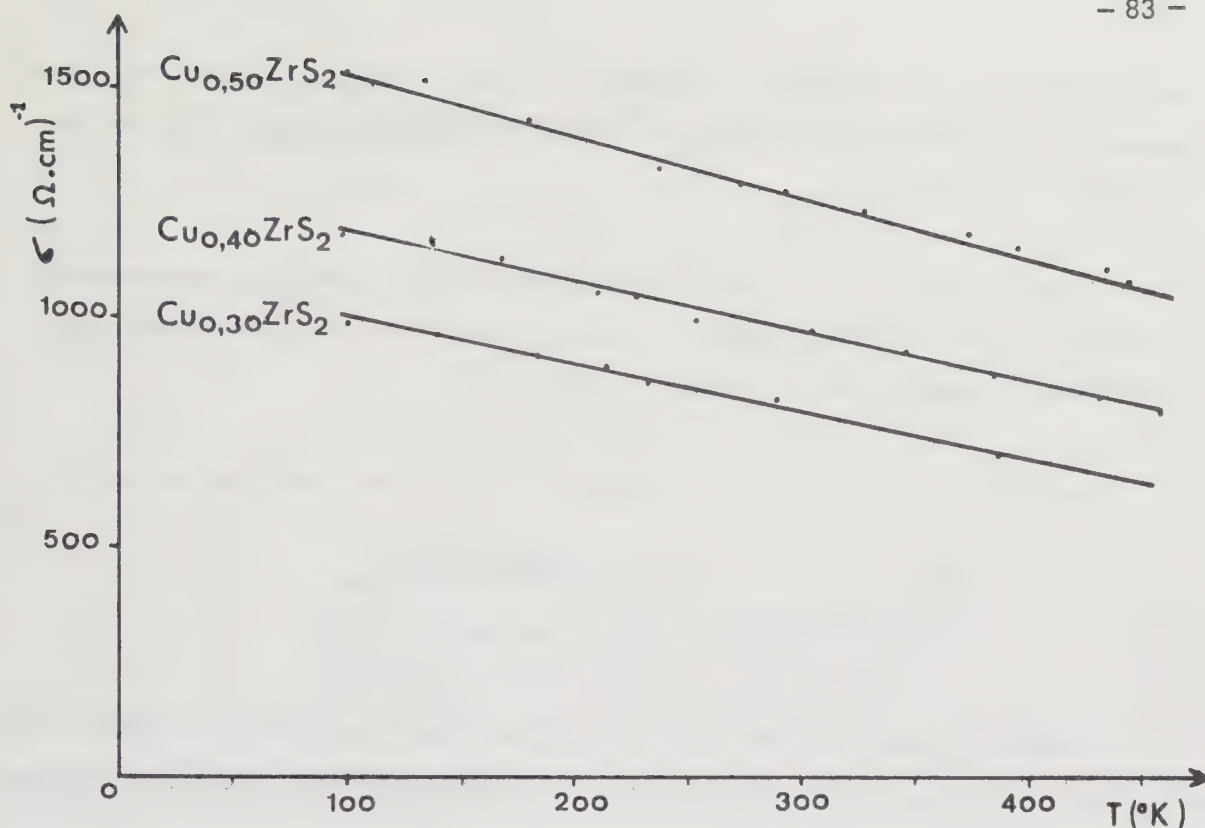


Fig. 37.- Variations thermiques de la conductivité électrique dans le système Cu_xZrS_2 (mesures sur poudres).

B - INTERPRETATION DES PROPRIETES DU SPINELLE $\text{Cu}_{(0,50-y)}\text{ZrS}_2$

Il convient tout d'abord de discuter du degré d'oxydation du cuivre dans les thiospinelles. La préférence bien connue de Cu^{I} pour la coordinence quatre tétraédrique [étant donné sa position charnière dans le tableau périodique entre les éléments d et les éléments p], le fait que la maille de $\text{Cu}_{0,50}\text{ZrS}_2$ soit cubique alors que les spinelles directs contenant Cu^{2+} sont toujours distordus par effet Jahn Teller, [CuCr_2O_4 (33) et CuRh_2O_4 (34) par exemple sont quadratiques ($\frac{c}{a} = 0,91$)], sont autant d'arguments en faveur de l'hypothèse de la présence d'ions Cu^+ dans les thiospinelles. Cette hypothèse est maintenant communément retenue après une longue controverse (35) (36) (37).

La distribution $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Zr}^{\text{III}}\text{Zr}^{\text{IV}})\text{S}_4$ qui correspond à ce modèle présente le zirconium à deux degrés d'oxydation différents dans le même site cristallographique. Ce cas conduit souvent à des propriétés semi-conductrices avec une faible énergie d'activation, [cas de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ (38)], en raison de la barrière de

potentiel due à la polarisation du réseau. Mais si la distance entre deux sites occupés est inférieure à la distance critique R_c de Goodenough (39), la conductivité est métallique.

Wold et al (32) interprètent la conductivité dans CuTi_2S_4 , conductivité d'ailleurs très comparable à celle de CuZr_2S_4 , par l'existence de bandes d_{t2g} partiellement remplies correspondant au cation du site B.

Dans CuTi_2S_4 et CuV_2S_4 la distance entre 2 sites B est voisine de R_c :

$$d_{\text{Ti-Ti}} = 3,53 \text{ \AA} \text{ et } R_c = 3,52 \text{ \AA} \quad (39)$$

$$d_{\text{V-V}} = 3,47 \text{ \AA} \text{ et } R_c = 3,44 \text{ \AA} \quad (39)$$

Dans CuZr_2S_4 , la distance $\text{Zr-Zr} = 3,66 \text{ \AA}$ est très nettement inférieure à R_c ($R_c \simeq 4,30 \text{ \AA}$). Ceci s'accorde bien avec la conductivité métallique observée.

C – INTERPRETATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES PHASES T_xZrS_2 avec $\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$.

Ces phases dérivent directement de ZrS_2 par occupation partielle des sites tétraédriques de l'empilement anionique sulfuré. L'interprétation des propriétés électriques se heurte à de nombreuses difficultés et nécessite au préalable un rappel des modèles attribuables au réseau d'accueil.

Les propriétés électriques des disulfures TS_2 de transition dépendent du nombre d'électrons d et de la coordination de l'élément T. Des modèles ont été établis par Yoffe (40) pour les structures lamellaires à coordinence octaédrique cependant que Haas et Jellinek (41) (42) se sont intéressés au cas des dérivés "prismatiques" tels que NbS_2 et MoS_2 . Entre une large bande de valence σ liante à caractère anionique $s p$ et une large bande σ antiliante essentiellement cationique, les niveaux d jouent un rôle essentiel : formation d'une bande t_{2g} en coordinence octaédrique, de bandes étroites a'_1 et e' en coordinence prismatique. La figure 38 représente schématiquement la structure de bande du modèle octaédrique.

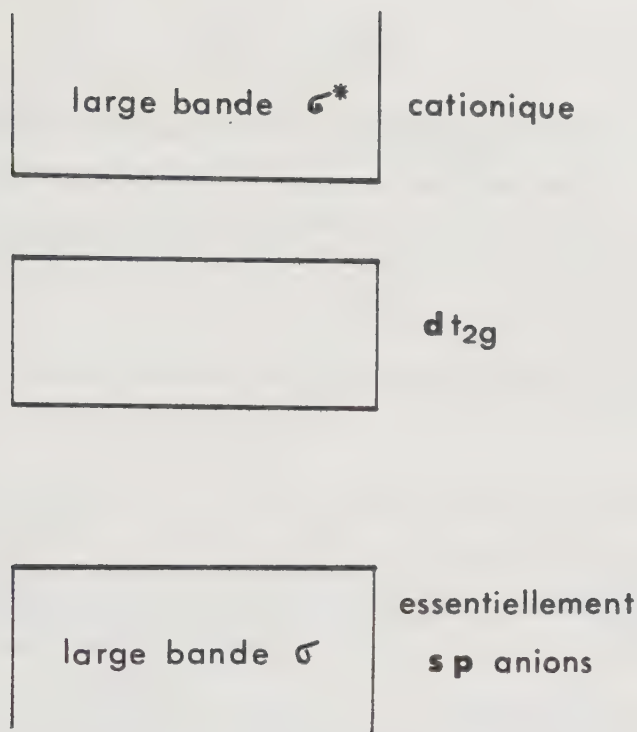


Fig. 38.— Bandes d'énergie de ZrS₂ construites à partir de données optiques (40).

Dans un sulfure lamellaire TS₂ la bande de valence est complète avec 16 électrons (cas de ZrS₂ précisément) et des électrons supplémentaires (comme pour NbS₂, MoS₂, TcS₂) vont dans ces bandes d : le degré de remplissage de celles-ci détermine alors les propriétés électriques, magnétiques, optiques. Les bandes d peuvent accepter un maximum de six électrons : ceci nous mènera à PtS₂. La semi-conductivité de ZrS₂ (d⁰) et de PtS₂ (d⁶) à coordinence métallique octaédrique s'explique ainsi très simplement alors que celle de MoS₂ (d²) est une conséquence de l'adoption du type "prismatique". Pour le groupe V nous aurons un état métallique quelle que soit la coordinence, mais VSe₂ qui présente la bande "octaédrique", plus large, est un meilleur métal que NbS₂ ou les porteurs se situent dans la bande étroite dz² de symétrie a₁.

Ces schémas généraux ne rendent pas toujours compte de façon évidente des propriétés observées. Considérons par exemple la série des sulfures isotypes TiS₂, ZrS₂, HfS₂, SnS₂. Les paramètres cristallographiques en sont donnés dans le tableau XI.

- TABLEAU XI -

Paramètres cristallographiques des sulfures TS_2 IV A et de SnS_2

	TiS_2	ZrS_2	HfS_2	SnS_2
a (Å)	3,40	3,66	3,63	3,64
c (Å)	5,70	5,82	5,84	5,88

Sur le schéma de Yoffe (fig.38), la bande de valence est pleine avec 16 électrons alors qu'une bande d t_{2g} et la bande σ^* sont normalement vides pour TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2 , SnS_2 . Notons que la bande d t_{2g} pourrait être soit une bande anti-liante π^* provenant du recouvrement des orbitales atomiques 4d t_{2g} du zirconium et des orbitales $3p_\pi$ du soufre, dans la mesure toutefois où les paramètres de covalence λ_σ et λ_π définis par J. B. Goodenough sont supérieurs au paramètre critique λ_c (39), soit une bande correspondant au recouvrement direct des orbitales 4d t_{2g} du zirconium dans la mesure où les distances Zr-Zr seraient inférieures à R_c . Evidemment, la géométrie de la structure tend à exclure la première proposition, mais il nous semble qu'elle ne saurait être à priori écartée.

Tous ces composés devraient avoir un comportement semi-conducteur. En fait, ils s'écartent souvent de ce modèle du fait d'une non-stoechiométrie, décroissante d'ailleurs quand le numéro atomique augmente. La largeur de la bande interdite n'est accessible par mesures électriques que pour SnS_2 et HfS_2 (les valeurs respectives sont 2,1 et 2,2 eV) (43). Pour TiS_2 et ZrS_2 , seules les mesures optiques permettent de connaître la largeur de la bande interdite (1,75 eV pour ZrS_2) (44). Le comportement électrique est déterminé par l'excès de métal, lequel apporte des électrons dans la bande d primitivement vide. TiS_2 toujours non stoechiométrique, a un comportement métallique. Conroy et Park (43) ont montré qu'en maintenant l'échantillon sous pression de soufre à 500°C, la conductivité baisse : ceci démontre le rôle prédominant de l'excès de métal.

La variation thermique de conductivité électrique de ZrS_2 déterminée par Conroy et Park est représentée sur la fig.39. L'allure de cette courbe est expli-

quée par l'étude en fonction de la concentration des porteurs de charge (fig.40) et de leur mobilité (fig.41). Pour des températures sensiblement inférieures à 130°K, la variation croissante avec T du nombre de porteurs et la lente augmentation de la conductivité électrique s'accordent avec le comportement d'un semi-conducteur fortement dopé dans la zone d'ionisation de ses impuretés.

Au-delà de 130°K environ, la diffusion du réseau entraîne une diminution de la mobilité et de la conductivité alors que le nombre de porteurs semble rester constant.

Ce comportement serait comparable à celui d'un métal, mais les valeurs peu élevées de σ supposeraient alors une bande de conduction relativement étroite.

Nous n'avons pas quant à nous observé un phénomène aussi complexe. La courbe de la fig. 34 pour $x = 0$ traduit un comportement semi-conducteur classique. Nous pensons que les résultats de Conroy et Park pourraient s'expliquer par une moins bonne définition chimique des échantillons.

Que peut-il alors se passer dans les phases T_xZrS_2 que l'on peut formuler $T_x^{II}Zr_{2x}^{III}Zr_{1-2x}^{IV}S_2$? La densité d'ions zirconium à différents degrés d'oxydation devrait conduire, comme dans le cas de TiS_2 non-stoechiométrique à un état métallique. Or, nous constatons que le comportement semi-conducteur persiste.

Deux hypothèses peuvent être avancées selon la nature de la bande envisagée :

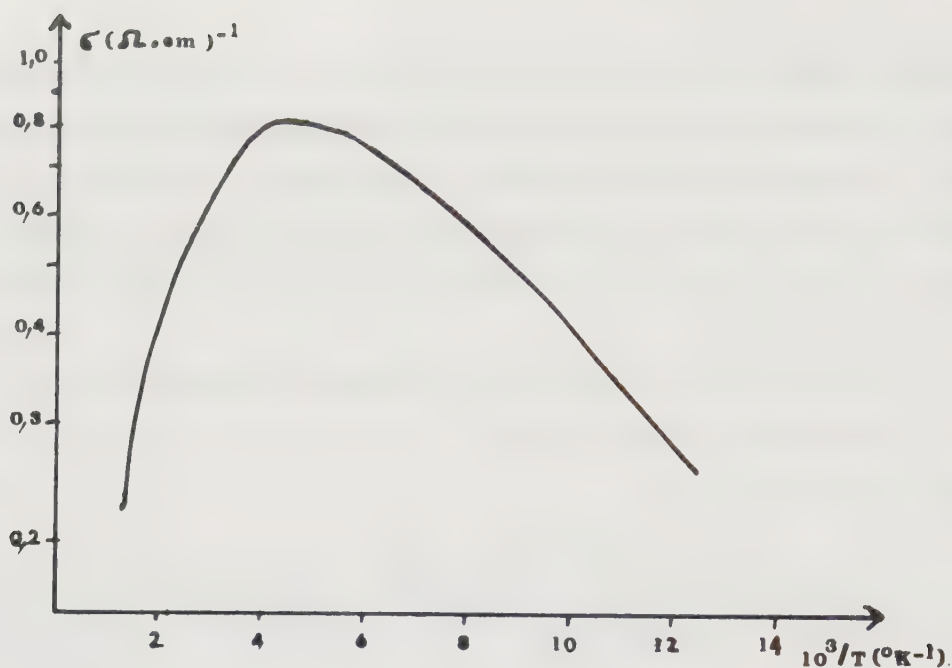


Fig. 39. — Variation thermique de la conductivité électrique de ZrS_2 (mesure sur monocristal) d'après Conroy et Park (43).

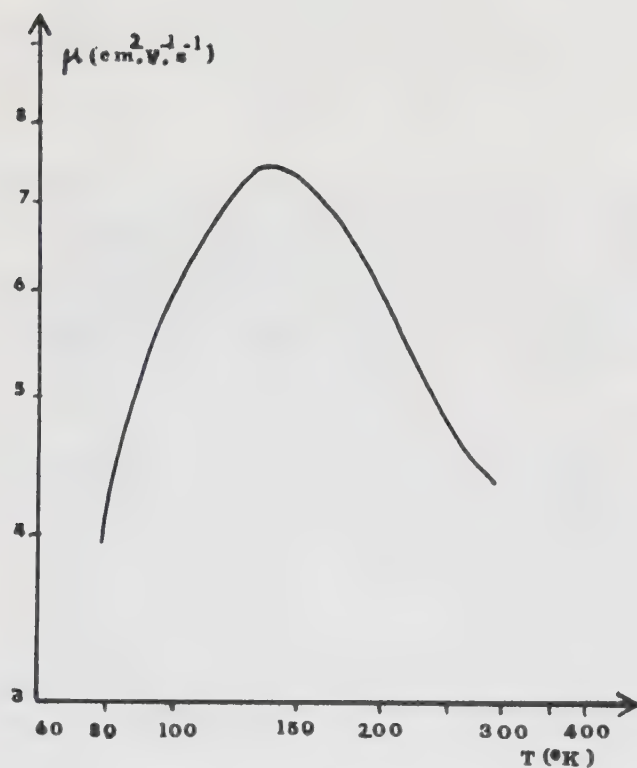


Fig. 40. — Variation thermique de la mobilité des porteurs de charge pour ZrS_2 d'après Conroy et Park (43).

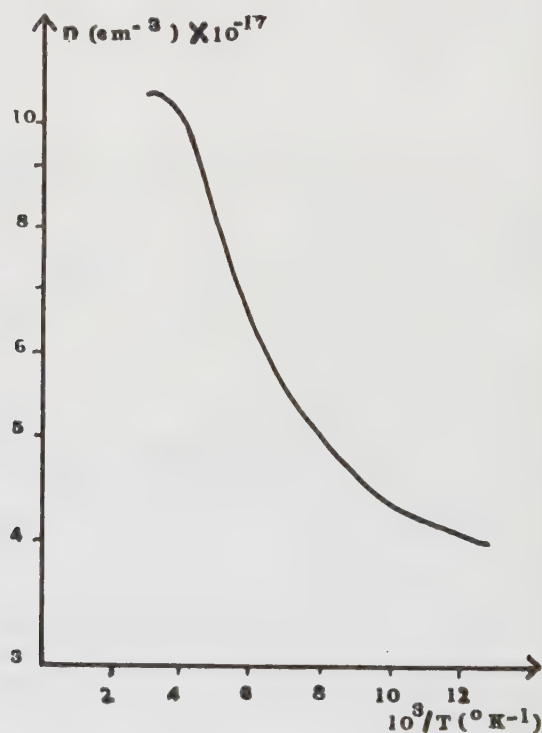


Fig. 41. — Variation thermique du nombre de porteurs de charges pour ZrS_2 d'après Conroy et Park (43).

1°) Si la bande d provient de fonctions π^* antiliantes, un éclatement de celle-ci pourra s'avérer possible par distorsion du polyèdre de coordination (ZrS_6) formé par le soufre entourant l'atome de zirconium. Bien que le champ trigonal provoque déjà une levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} ($\Gamma_{//}^*$ et $\Gamma_{\perp}^*$), on peut raisonnablement supposer que cet éclatement est faible comparativement à la largeur de bande. L'introduction d'atomes de fer, cobalt ou nickel serait par contre susceptible de provoquer des distorsions locales entraînant ainsi un éclatement des bandes π^* . Cette hypothèse s'avère cependant peu vraisemblable dans la mesure où les distances soufre-soufre déterminées aux rayons X sont plus homogènes dans le cas des phases T_xZrS_2 que dans le sulfure ZrS_2 lui-même. Par exemple :

$$\begin{array}{l} \text{ZrS}_2 \left[\begin{array}{l} d_1 (\text{S-S}) = 3,60 \text{ \AA} \\ d_2 (\text{S-S}) = 3,66 \text{ \AA} \end{array} \right. \\ \text{Ni}_{0,45}\text{ZrS}_2 \left[\begin{array}{l} d_1 (\text{S-S}) = 3,63 \text{ \AA} \\ d_2 (\text{S-S}) = 3,64 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{array}$$

2°) Si par contre, la bande d provient du recouvrement direct des fonctions d'onde $4d t_{2g}$ des atomes de zirconium, comme semble le montrer la comparaison du paramètre critique R_c de J.B. Goodenough et des distances Zr-Zr déduites de l'étude de radiocristallographie ($R_c \simeq 4,30 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Zr-Zr}} \simeq 3,64 \text{ \AA}$), la formation de liaisons homopolaires $\text{Zr}^{3+} - \text{Zr}^{3+}$ entraînant deux types de distances Zr-Zr doit provoquer un éclatement notable de cette bande t_{2g} et l'apparition de propriétés d'éléments de transition correspondant aux premières colonnes du tableau périodique, tels que VO_2 , V_2O_3 ou NbO_2 (45).

Le maintien de la symétrie trigonale laisse supposer ici la formation de 3 liaisons Zr-Zr entre 3 atomes de zirconium voisins, d'une manière analogue à ce que E.F. Bertaut (46) observe dans la variété basse température du sulfure de fer FeS. Ces véritables "clusters" prègeraient donc les électrons dans des liaisons homopolaires, excluant ainsi une conductivité de type métallique.

Cette hypothèse se trouve par ailleurs confortée par les faits suivants :

— La diminution des distances Zr-Zr qui se traduit par une contraction anormale du paramètre a . Par insertion d'ions métalliques M^{n+} dans un feuillet vide, on observe parfois une contraction du paramètre c du réseau d'accueil (16, 47). Mais cet écrasement structural (lié à une attraction d'ordre électrostatique) a pour corollaire une augmentation du paramètre a . Ici le phénomène est incontestablement d'ordre différent et serait effectivement attendu dans le cas de liaisons Zr-Zr.

— L'existence de clusters de zirconium dans T_xZrS_2 ne serait pas un fait isolé. La formation de clusters de Rhénium intervient ainsi dans ReS_2 et $ReSe_2$ (48). En fonction de la structure de bande que nous avons exposée, ces dérivés à structure CdI_2 devraient être conducteurs métalliques (3 électrons dans la bande t_{2g}). Or, ils sont semi-conducteurs. Le phénomène est tout à fait comparable à celui que nous avons observé : il a été interprété de la même manière par la formation de clusters de Rhénium (fig. 42). Ces clusters apparaissent également dans les plans des atomes de Rhénium ~~et ont une symétrie ternaire~~. Ils se manifestent par une contraction du paramètre a . FeS forme basse température présente aussi des clusters triangulaires (46).

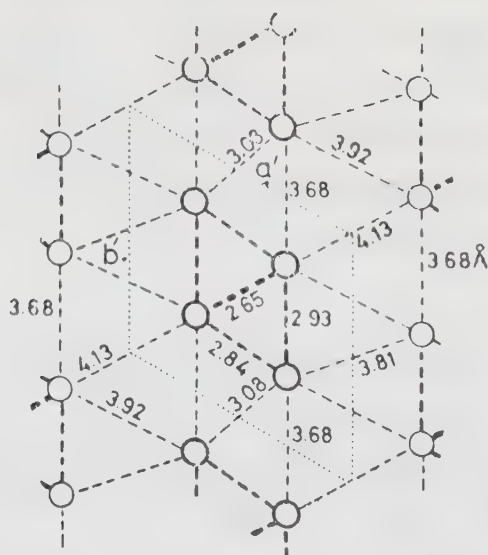
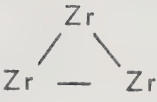


Fig. 42.— Représentation du plan contenant les atomes de rhénium d'après Alcock et Kjekshus (48).

- Les clusters  seraient statistiquement répartis dans l'édifice pour les faibles valeurs de x . Dans ces conditions, les rayons X ne permettraient de voir qu'un effet statistique moyen, sans pouvoir mettre en évidence plusieurs types de distances Zr-Zr. A partir de $x = 0,5$, les raies de surstructure observées dans le cas de Ni_xZrS_2 (maille en 2a, 2c) peuvent par contre très bien correspondre au réarrangement complet des atomes de zirconium dans les clusters.

Le chauffage des phases T_xZrS_2 devrait provoquer une rupture de ces clusters et ceci impliquerait logiquement deux conséquences :

- passage à l'état métallique d'une part
- variation du volume de la maille d'autre part.

Des essais réalisés jusqu'aux températures où les mesures pouvaient conserver un sens, compte tenu de la stabilité thermique des échantillons (500°C) n'ont pas permis d'observer de modification. Cela ne signifie d'ailleurs pas que l'hypothèse soit mauvaise. On sait en effet que la formation de clusters est d'autant plus facile que l'extension des orbitales d est plus grande, que celles-ci sont partiellement vides et que l'antagoniste est moins ionique. Ainsi la charge sur le métal, moins grande dans un sulfure ou un chlorure que dans un oxyde ou un fluorure, diminue les répulsions cation-cation et favorise la formation des clusters si par ailleurs l'extension et le peuplement des orbitales d s'y prête. Par exemple, dans VO_2 existent des paires V-V qui se coupent à 68°C . VO_2 est semi-conducteur au-dessous de 68°C et métallique au-dessus ; une petite distorsion monoclinique accompagne la formation de ces paires (49) (50). Mais dans NbO_2 où la formation de clusters fait intervenir les orbitales 4d de plus grande extension, la rupture ne se fait qu'à 852°C (51). Dans ces exemples, l'édifice cristallin présente également des octaèdres à arêtes communes et l'analogie peut très bien être considérée. Dans nos phases où l'octaèdre fait intervenir le soufre, moins électronégatif, la rupture éventuelle des clusters ne semble pas devoir être attendue à basse température (sans doute pas au-dessous de 900°C) et n'a donc pu être mise en évidence.

II - MESURES MAGNETIQUES, EFFET MOSSBAUER

A - RESULTAT DES MESURES MAGNETIQUES.

Nous avons effectué ces mesures au laboratoire de Chimie minérale de Bordeaux, sous la direction de M. Pouchard. Les mesures ont d'abord été réalisées à la balance de Faraday de la température de l'azote liquide à l'ambiante. Le tracé des courbes $1/\chi' = f(T)$, où $\chi' = \chi_{\text{mes}} - \chi_{\text{dia}}$, laissant envisager pour les échantillons Co_xZrS_2 et Fe_xZrS_2 la possibilité d'antiferromagnétisme à plus basse température, nous avons alors étudié ces échantillons au magnétomètre vibrant de Foner depuis la température de l'hélium liquide jusqu'à l'ambiante.

Dans le cas du nickel, tous les échantillons montrent un très faible paramagnétisme variant peu avec la température (fig.43a). Ceci suggère une forte

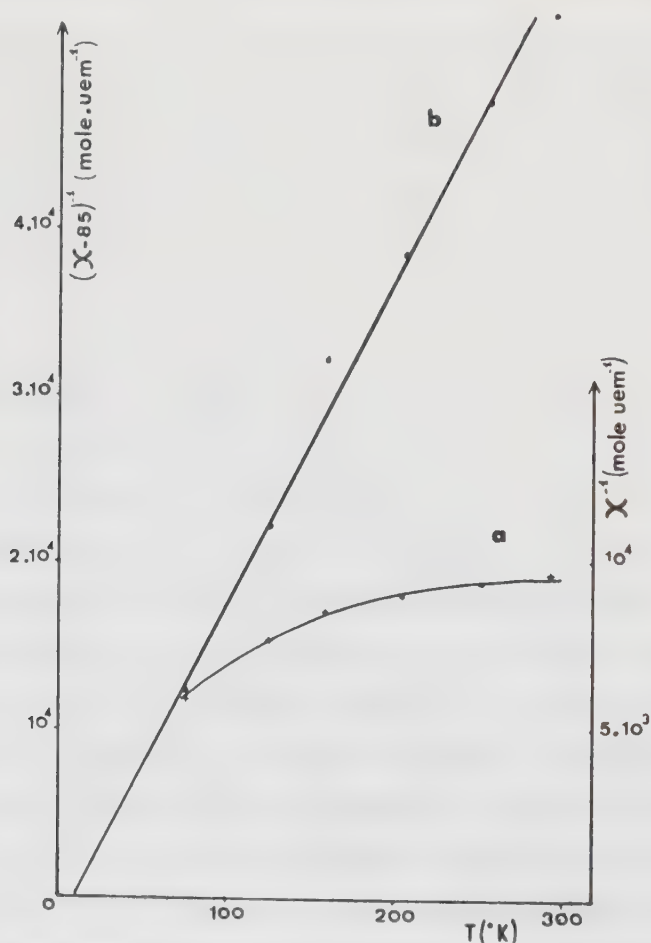


Fig. 43 a). - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour $\text{Ni}_{0,50}\text{ZrS}_2$.

b). - - idem - après correction du paramagnétisme indépendant de la température.

contribution du paramagnétisme indépendant de la température χ_{PIT} . Si nous posons $\chi_{\text{mes}} = \chi_{\text{PARA}} + \chi_{\text{DIA}}$ où χ_{mes} représente la susceptibilité magnétique molaire mesurée, χ_{PARA} la contribution magnétique de type Curie-Weiss, χ_{PIT} la contribution indépendante de T et χ_{DIA} le diamagnétisme des divers ions du réseau, nous aurons :

$$1/\chi_{\text{PARA}} = 1/\chi_{\text{mes}} - \chi_{\text{PIT}} - \chi_{\text{DIA}} = \frac{T - T_c}{C_{\text{Mol}}}$$

La valeur trouvée pour χ_{PIT} ($+85 \times 10^{-6} \text{ u.e.m.cgs.mole}^{-1}$), après tracé de cette droite, conduit à une constante de Curie molaire C_{mol} caractéristique d'un très faible paramagnétisme de Curie-Weiss ($C_{\text{mol}} \approx 0,01$) (fig. 43b).

Dans le cas du fer et du cobalt, les courbes montrent une partie linéaire précédée d'un minimum vers 15°K (Fig.44, 45). Elles mettent en évidence l'apparition d'antiferromagnétisme au-dessous d'une température de Néel $\theta_N = 15^\circ\text{K}$.

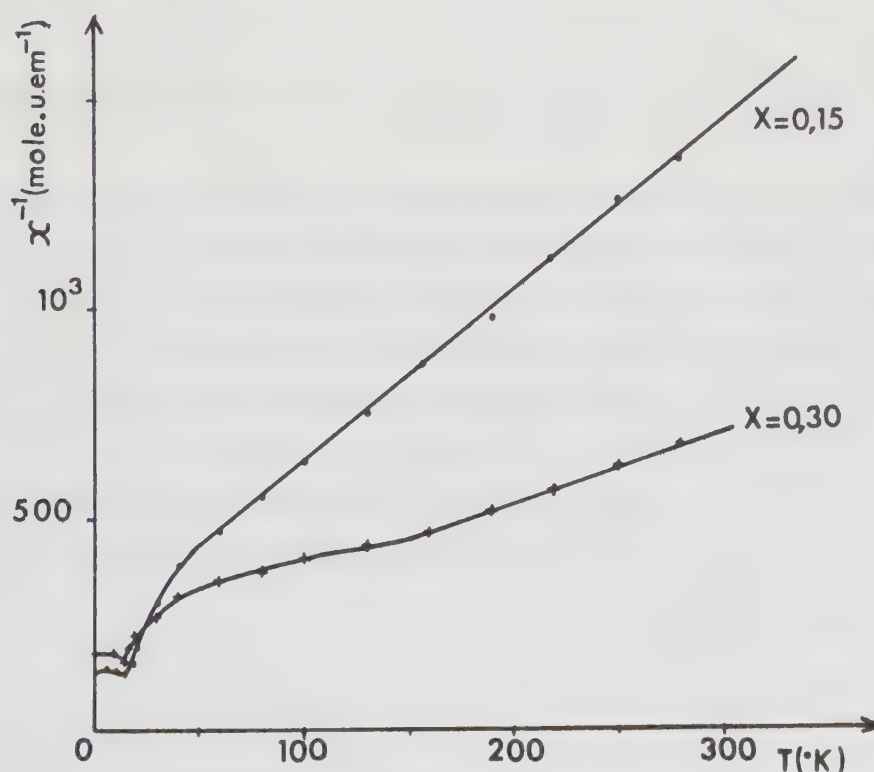


Fig. 44.— Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour deux échantillons Fe_xZrS_2 .

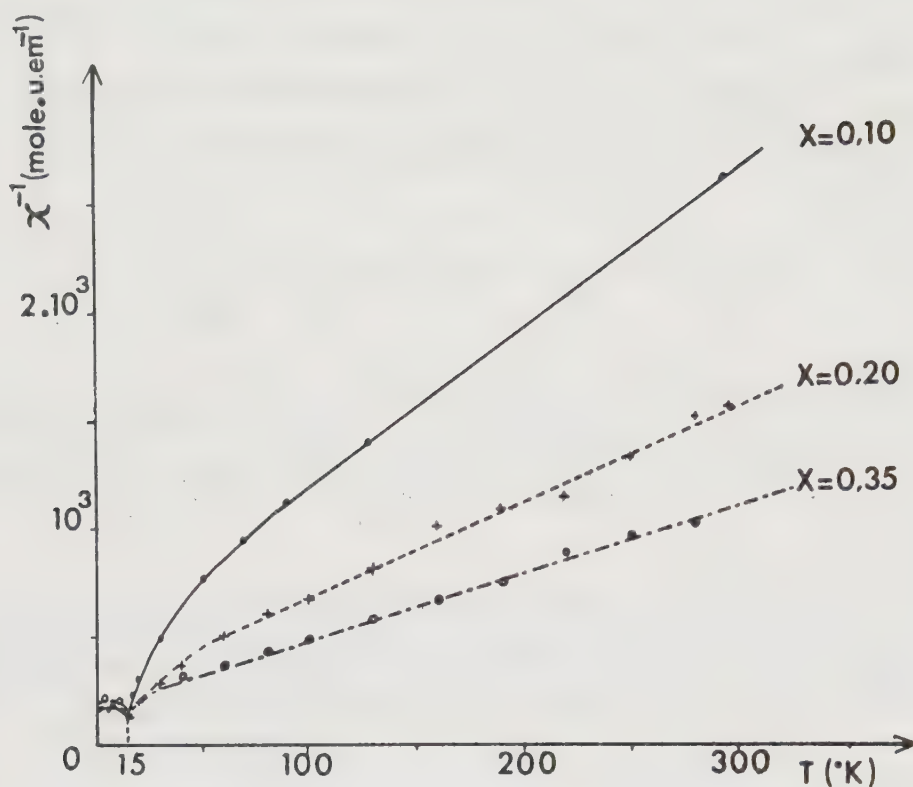


Fig. 45. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour trois échantillons Co_xZrS_2 .

Nous n'avons pu cependant apprécier de variation de cette température en fonction de la teneur en métal inséré. La valeur est d'autre part sensiblement la même pour le fer et le cobalt. A plus haute température, les susceptibilités magnétiques des divers échantillons suivent une loi de Curie-Weiss. La figure 46 montre, à titre d'exemple, la variation de la constante de Curie molaire en fonction du taux d'insertion x dans le cas de Co_xZrS_2 . L'évolution pratiquement linéaire de C en fonction de x permet de calculer la constante de Curie C_{Fe} (ou C_{Co}) relative à un atome gramme de fer (ou de cobalt) ainsi que les moments effectifs $P_{\text{eff}}(\text{Fe}) = 3,95 \mu_B$
 $P_{\text{eff}}(\text{Co}) = 2,90 \mu_B$

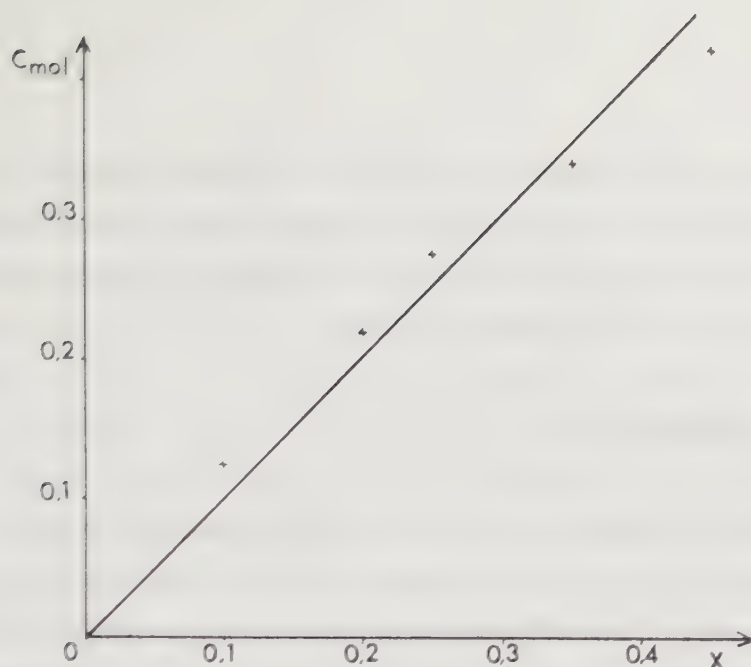


Fig. 46. — Variation de la constante de Curie molaire en fonction de x dans Co_xZrS_2 .

Si l'on considère la seule contribution de spin pour les électrons célibataires du fer et du cobalt, il résulte de ces valeurs que le fer doit présenter trois électrons célibataires, le cobalt deux et le nickel aucun. Les moments effectifs calculés dans ces conditions seront alors $3,87 \mu_B$ pour le fer et $2,83 \mu_B$ pour le cobalt.

B — INTERPRETATION

Les températures d'ordre magnétique sont très basses par comparaison aux températures d'ordre habituelles des sulfures : par exemple dans FeS on observe une température de Néel à 600°K (52) impliquant un ordre magnétique à longue distance. Dans notre cas, il ne semble pas y avoir de phénomène coopératif entre deux sous-réseaux, mais un ordre antiferromagnétique à courte distance.

D'autre part, la formation de paires Fe-Fe, Co-Co, Ni-Ni, cristallographiquement possible en raison des distances observées

$$d_{\text{Fe-Fe}} = 2,68 \text{ \AA} \quad d_{\text{Co-Co}} = 2,64 \text{ \AA} \quad d_{\text{Ni-Ni}} = 2,73 \text{ \AA}$$

très inférieures aux distances critiques $R_c(\text{Fe}) = 3,45 \text{ \AA}$, $R_c(\text{Co}) = 3,37 \text{ \AA}$ et $R_c(\text{Ni}) = 3,27 \text{ \AA}$ (39), est en parfait accord avec les données paramagnétiques. Les liaisons métal-métal piègent un électron ; elles rendent compte des 2 électrons célibataires du cobalt et des 3 électrons célibataires du fer alors que dans un système à spin fort, on attendrait respectivement 3 et 4 électrons célibataires. Dans

le cas du nickel, il faut cependant admettre l'existence de deux liaisons Ni-Ni qui ne laissent aucun électron célibataire sur le métal. Le caractère plus covalent des liaisons Ni-S par rapport à Fe-S et Co-S diminue la charge cationique et favorise ainsi la formation de liaisons Ni-Ni.

C — EFFET MOSSBAUER

Un spectre Mossbauer a été réalisé à la température ambiante au laboratoire de métallurgie de Nancy par J. Foct, sur un échantillon de $\text{Fe}_{0,30}\text{ZrS}_2$. La source est constituée de ^{57}Co en solution dans du palladium. L'étalonnage des vitesses est réalisé par rapport au fer α . Les résultats montrent un déplacement isomérique de $\delta = 0,60 \text{ mms}^{-1}$ et un effet quadrupolaire $\Delta E_q = 0,116 \text{ mms}^{-1}$.

On sait que le déplacement isomérique résulte de l'interaction sur la charge nucléaire de la densité électronique au voisinage du noyau. Il permet donc une mesure relative de cette densité essentiellement fournie par les électrons s. Une diminution de densité électronique au noyau entraîne un accroissement de δ . Ce sera évidemment le cas lors du départ des électrons 4s mais aussi lorsque le nombre d'électrons d décroît, ceux-ci exerçant un effet d'écran sur les électrons 3s.

C'est ainsi que l'ion Fe^{2+} donne communément un déplacement compris entre $1,0$ et $1,5 \text{ mms}^{-1}$ alors que pour un Fe^{II} covalent δ s'abaisse à des valeurs comprises entre 0 et $0,6 \text{ mms}^{-1}$ du fait de l'accroissement de la densité d'électrons 4s (53). Ce domaine chevauche d'ailleurs celui de Fe^{3+} , l'abaissement étant cette fois produit par la diminution du nombre d'électrons d, donc de l'effet d'écran.

Dans notre cas, l'existence d'ions Fe^{3+} en présence de soufre est peu probable ; les résultats supposent plutôt la formation de liaisons fortement covalentes. Le déplacement isomérique permet dans ce cas d'estimer (54) que la densité d'électrons s pour une configuration $3d^6 4s^x$ est $x = 0,30$.

Si l'on considère les rayons cristallographiques (55)

$$\begin{array}{ll} R(\text{Fe}^{2+}) = 0,83 \text{ \AA} & R(\text{S}^{2-}) = 1,74 \text{ \AA} \\ R(\text{Fe}^{\text{II}}) = 1,23 \text{ \AA} & R(\text{S}^{\text{II}}) = 1,04 \text{ \AA} , \end{array}$$

la distance ionique $\text{Fe}^{2+} - \text{S}^{2-}$ est de $2,57 \text{ \AA}$ alors que la somme des rayons covalents est $2,27 \text{ \AA}$. La distance observée est de $2,24 \text{ \AA}$ en parfait accord avec l'existence de liaisons fortement covalentes entre le fer et le soufre. Cette longueur de liaison est pratiquement celle trouvée dans une variété de FeS quadratique ($d_{\text{Fe-S}} = 2,23 \text{ \AA}$), le fer étant aussi dans ce composé en sites tétraédriques (56) (57). Il faut cependant remarquer que le degré d'oxydation deux du fer entraîne généralement l'existence d'un effet quadrupolaire qui dédouble le pic du spectre Mossbauer et dont la provenance réside dans l'occupation différente des orbitales atomiques 3d du fer. Cet effet varie également avec la symétrie ponctuelle du site cationique. L'existence de liaisons Fe-Fe entre 2 atomes de fer voisins en sites tétraédriques aurait pour effet cependant de diminuer la différence de densité électronique entre les deux orbitales e_g (fig.47), et laisserait donc supposer l'existence d'un effet quadrupolaire amoindri en accord avec les données expérimentales que nous obtenons (fig.48).

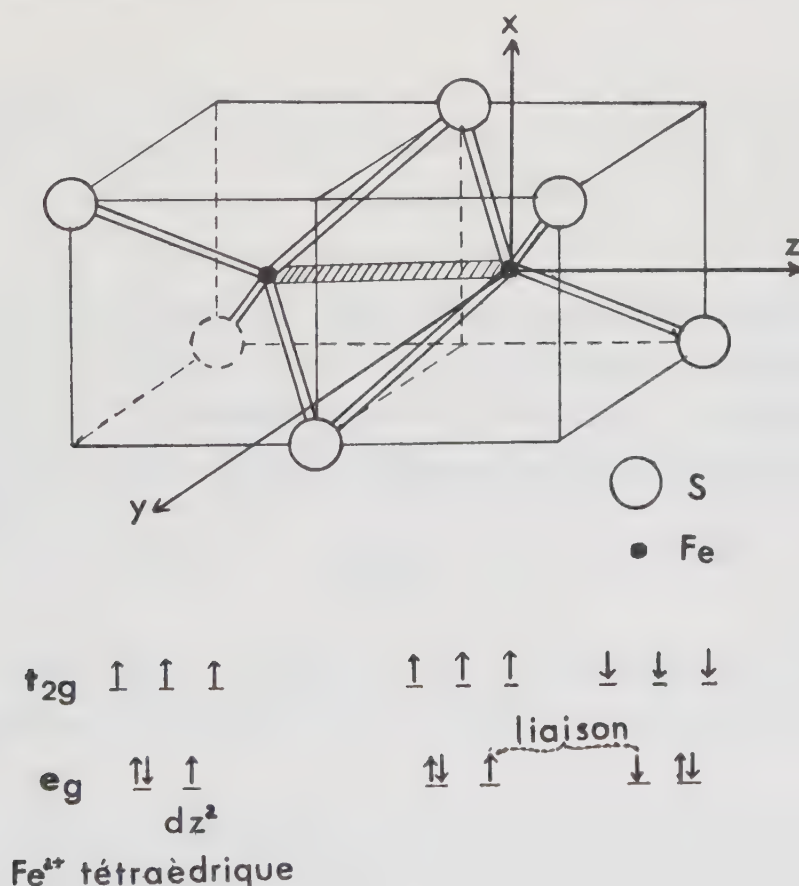


Fig. 47.— Liaison Fe - Fe dans Fe_xZrS_2 .

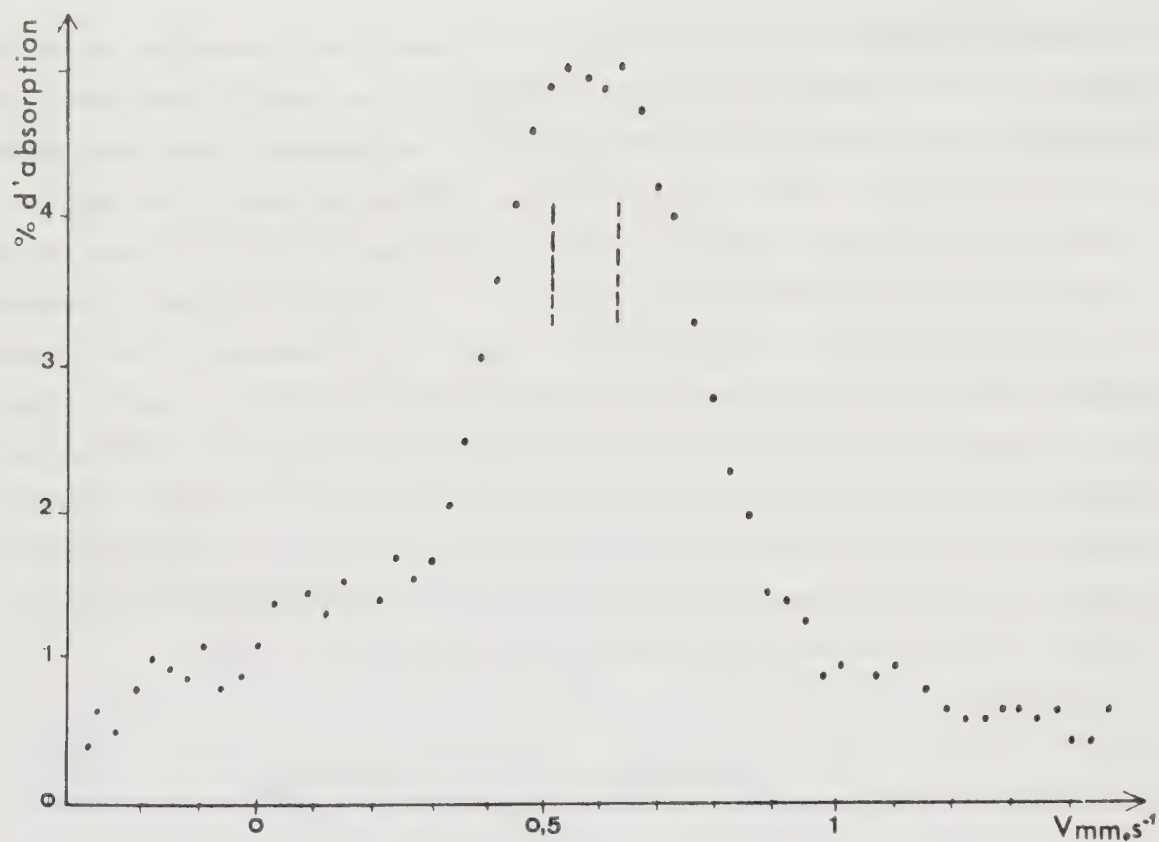


Fig. 48.— Effet Mossbauer pour $\text{Fe}_{0,30}\text{ZrS}_2$.

Des études plus poussées sont cependant nécessaires, en particulier au-dessous de la température d'ordre magnétique de 15°K pour permettre d'apporter une preuve supplémentaire de l'existence de ces liaisons métal-métal, qu'on retrouve également dans des composés encore plus covalents tels que les métaux carbonyles.

■■■■■■■■

CONCLUSION

D'un point de vue purement géométrique, il est possible de relier entre eux les différents édifices obtenus aussi bien dans la première que dans la seconde partie de ce travail.

Par réaction entre les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide et le disulfure de zirconium, nous obtenons pour chaque système un ensemble de phases M_xZrS_2 avec $0 < x \leq 1$. Certaines de ces phases sont de type I, d'autres de type II, c'est-à-dire qu'elles correspondent respectivement à l'occupation par l'alcalin de toutes les couches de sites disponibles de la structure d'accueil, ou seulement d'une sur deux de ces couches. La coordinence prise par l'alcalin entre feuillets ZrS_2 successifs apporte une seconde distinction et une explication du grand nombre de phases. Pour les phases I, nous distinguons ainsi entre phases I_a à coordinence octaédrique (c'est le cas des alcalins les plus petits) et phases I_b à coordinence prismatique (c'est le cas des alcalins les plus gros).

Des phases T_xZrS_2 obtenues par voie sèche correspondent quant à elles à une occupation de sites tétraédriques par l'élément T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$).

Une filiation structurale générale s'impose fort logiquement si l'on se réfère à la structure CdI_2 de ZrS_2 : empilement hexagonal compact de soufre dans lequel le zirconium occupe régulièrement une sur deux des couches de sites octaédriques. Deux possibilités évidentes d'évolution se manifestent :

- occupation des sites octaédriques demeurés vides,
- occupation des sites tétraédriques, ceux-ci étant primitivement tous vides.

La première proposition mène dans son acceptation la plus stricte à une transition $\text{CdI}_2 - \text{NiAs}$: elle n'a pas été observée sous cette forme mais les glissements possibles de feuillets $[\text{SZrS}]$ dans leur plan permettent de rattacher à ce modèle les phases I_a et I_b des composés intercalaires. Ces glissements transforment la succession des couches sulfurées de type AB AB... dans NiAs ou CdI_2 , en successions ABC ABC... dans le premier cas, AA BB CC... dans le second. Nous retrouvons ainsi les types classiques CdCl_2 et NbS_2 3R, ce qui montre la filiation étroite qui existe entre les diverses structures lamellaires. La succession ABC ABC... des feuillets sulfurés dans les phases I_a est du type cubique à faces centrées. Le modèle CdCl_2 dont nous venons de faire mention à ce propos dérive effectivement d'un empilement anionique cubique à faces centrées dans lequel une couche sur deux des sites octaédriques est occupée. La succession AA BB CC observée dans les phases I_b , due à un glissement feuillet sur feuillet de $a\sqrt{3}/3$ dans la direction $11\bar{2}0$, entraîne pour la symétrie des sites interfeuillets un passage $0_h - D_{3h}$. Par ailleurs, les phases II sont des phases I à plans lacunaires ordonnés.

La deuxième proposition mène directement aux édifices M_xZrS_2 avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$: occupation de sites tétraédriques dans un empilement hexagonal compact de soufre. Le spinelle Cu_xZrS_2 dérive quant à lui de l'empilement cubique à faces centrées (perspective oblique 111).

En d'autres termes, si l'on considère finalement les deux modes possibles d'empilement compact de soufre, chacun offre deux jeux de possibilités par occupation des sites octaédriques ou tétraédriques et ceci recouvre toutes les formes observées.

Toutefois, ces modèles structuraux communs ne doivent pas faire illusion. Les problèmes de liaison établissent une distinction fondamentale entre séries M_xZrS_2 et phases T_xZrS_2 .

Les dérivés M_xZrS_2 sont de véritables intercalaires et doivent être rapprochés des composés obtenus par réaction entre le graphite et les métaux alcalins. Leur paramagnétisme de Pauli implique une délocalisation de l'électron cédé par l'alcalin. Des deux schémas possibles, délocalisation au sein de la couche insérée avec formation d'un véritable état métallique bidimensionnel ou délocalisation au niveau du feuillet ZrS_2 , les études par RMN obligent à retenir le second, en raison de l'absence de Knight shift. Il n'y a pas d'"effet tunnel" entre couches. Le modèle $M_x^+ - (ZrS_2)^{x-}$ qui résulte de ces considérations est tout à fait semblable au modèle $K^+ C_8^-$ de C_8K par exemple. Il semble d'autre part que l'alcalin soit mobile entre les feuillets $[ZrS_2]$: cette hypothèse, suggérée par les largeurs de raies d'absorption, a le mérite d'expliquer l'absence d'ordre "horizontal" au sein des feuillets. L'importante réactivité des phases $M_x^I ZrS_2$ se résoud en deux schémas :

- réactions de destruction avec régénération du réseau d'accueil,
- réactions d'addition avec fixation du réactif.

Les phases T_xZrS_2 ($T = Fe, Co, Ni$) sont de véritables ternaires sulfurés. L'interprétation de leurs propriétés électriques et magnétiques soulève quelques difficultés. Le transfert d'électrons à la bande t_{2g} de ZrS_2 est en effet incompatible avec le maintien d'un caractère semi-conducteur : la formation de clusters triangulaires $[Zr_3]$ piégeant les électrons dans des liaisons métal-métal est possible. L'ordre magnétique à courte distance, les moments paramagnétiques mesurés, les spectres Mossbauer, établissent par ailleurs une association en paires atomiques pour l'élément T.

■■■■■■■■

A N N E X E

■■■■■

- TABLEAU I -
Diagramme de Li Zr S₂

$$a = 3,603 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c = 18,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

d _{obs.}	d _{calc.}	h k l	I
6,37	6,25	0 0 3	F
3,076	3,078	1 0 1	m
2,597	2,597	1 0 4	F
2,396	2,398	0 1 5	ttf
2,034	2,031	1 0 7	ttf
1,873	1,873	0 1 8	f
1,797	1,802	1 1 0	mF
1,734	1,731	1 1 3	m
1,555	1,555	0 2 1	f
1,481	1,480	0 2 4	f
1,302	1,298	2 0 8	tf

- TABLEAU II -

Diagramme de Na ZrS_2

$$a = 3,666 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c = 20,35 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h \ k \ l$	I
6,80	6,78	0 0 3	F
3,134	3,137	1 0 1	f
3,030	3,031	0 1 2	ttf
2,696	2,694	1 0 4	TF
2,144	2,144	1 0 7	ttf
1,985	1,985	0 1 8	tf
1,833	1,833	1 1 0	m
1,771	1,770	1 1 3	ttf
1,708	1,713	1 0 10	"
1,516	1,515	0 2 4	tf
1,347	1,347	2 0 8	ttf
1,245	1,245	1 1 12	"
1,169	1,168	2 1 4	tf
1,085	1,085	1 2 8	"
1,058	1,058	3 0 0	"

- TABLEAU III -

Diagramme de $\text{Na}_{0,32}\text{ZrS}_2$

$$\begin{cases} a = 3,640 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 39,84 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
6,63	6,64	0 0 6	TF
3,113	3,113	0 1 2	m
2,657	$\begin{cases} 2,663 \\ 2,656 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 1 8 \\ 0 0 15 \end{cases}$	F
1,821	1,820	1 1 0	m
1,755	1,755	1 1 6	f
1,570	$\begin{cases} 1,570 \\ 1,571 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 0 22 \\ 2 0 2 \end{cases}$	ttf
1,502	$\begin{cases} 1,501 \\ 1,503 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 1 15 \\ 2 0 8 \end{cases}$	ttf
1,189	$\begin{cases} 1,190 \\ 1,189 \\ 1,189 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 0 31 \\ 0 2 22 \\ 1 2 2 \end{cases}$	ttf
1,159	$\begin{cases} 1,159 \\ 1,159 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 2 8 \\ 0 1 32 \end{cases}$	ttf
1,051	1,051	3 0 0	ttf
1,038	$\begin{cases} 1,038 \\ 1,036 \end{cases}$	$\begin{cases} 3 0 6 \\ 2 0 29 \end{cases}$	ttf
0,911	$\begin{cases} 0,913 \\ 0,910 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 1 28 \\ 2 2 0 \end{cases}$	ttf
0,903	0,902	2 2 6	ttf

- TABLEAU IV -

Diagramme de K ZrS_2

$$\begin{cases} a = 3,718 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 22,20 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
7,43	7,40	0 0 3	F
3,71	3,70	0 0 6	ttf
3,184	3,187	1 0 1	ttf
3,092	3,093	0 1 2	tf
2,784	2,785	1 0 4	TF
2,258	2,260	1 0 7	ttf
2,101	2,102	0 1 8	ttf
1,857	1,859	1 1 0	f
1,806	1,803	1 1 3	ttf
1,711	1,710	0 1 11	ttf
1,661	1,661	1 1 6	ttf
1,546	1,546	0 2 4	ttf
1,395	1,393	2 0 8	ttf
1,309	1,311	1 1 12	ttf
1,275	1,274	1 0 16	ttf
1,188	1,189	2 1 4	ttf
1,132	1,130	0 2 14	ttf
1,115	1,115	1 2 8	ttf
1,099	1,098	1 0 19	ttf

- TABLEAU V -

Diagramme de $K_{0,58} Zr S_2$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 3,637 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 23,22 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
7,76	7,74	0 0 3	F
3,87	3,87	0 0 6	ttf
3,118	3,118	1 0 1	ttf
3,035	3,036	0 1 2	m
2,605	2,605	0 1 5	F
2,282	2,283	1 0 7	f
2,132	2,133	1 0 8	f
1,932	1,935	0 0 12	ttf
1,869	1,868	1 0 10	tf
1,817	1,816	1 1 0	m
1,766	1,768	1 1 3	tf
1,645	1,644	1 1 6	ttf
1,554	1,553	1 0 13	f
1,491	1,490	2 0 5	tf
1,423	1,421	0 2 7	ttf
1,385	1,383	2 0 8	ttf
1,325	1,324	1 1 12	ttf
1,304	1,302	0 2 10	ttf
1,291	1,290	0 0 18	ttf
1,181	$\left\{ \begin{array}{l} 1,183 \\ 1,180 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 2 2 \\ 0 2 13 \end{array} \right.$	ttf
1,152	1,152	1 2 5	ttf
1,120	1,119	2 1 7	ttf
1,100	1,100	1 2 8	ttf
1,088	1,089	0 1 20	ttf

- TABLEAU VI -

Diagramme de $K_{0,196} \text{ Zr S}_2$.

$$\begin{cases} a = 3,644 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 39,83 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h \ k \ l$	I
6,68	6,64	0 0 6	TF
3,118	3,117	0 1 2	m
2,665	2,666	0 1 8	F
1,823	1,822	1 1 0	m
1,757	1,757	1 1 6	f
1,573	$\begin{cases} 1,573 \\ 1,570 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 0 2 \\ 1 0 22 \end{cases}$	tf
1,505	$\begin{cases} 1,504 \\ 1,502 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 0 8 \\ 1 1 15 \end{cases}$	tf
1,189	$\begin{cases} 1,191 \\ 1,190 \\ 1,190 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 2 2 \\ 0 2 22 \\ 1 0 31 \end{cases}$	tf
1,160	$\begin{cases} 1,160 \\ 1,158 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 2 8 \\ 0 1 32 \end{cases}$	tf
1,052	1,052	3 0 0	ttf
1,039	1,039	3 0 6	ttf
0,911	0,911	2 2 0	ttf
0,904	0,903	2 2 6	ttf

- TABLEAU VII -

Diagramme de $K_{0,86} Zr S_2$.

$$\begin{cases} a = 3,666 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 67,90 \pm 0,10 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
7,59	7,55	0 0 9	F
3,77	3,77	0 0 18	tf
3,124	3,121	1 0 4	m
2,878	2,876	1 0 10	tf
2,820	2,823	1 0 11	ttf
2,712	2,713	1 0 13	m
2,268	2,266	1 0 21	ttf
2,210	2,213	1 0 22	ttf
2,187	2,190	0 0 31	tf
1,847	1,843	1 0 30	f
1,812	1,810	1 1 6	f
1,557	$\begin{cases} 1,560 \\ 1,557 \\ 1,557 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 0 8 \\ 1 1 23 \\ 1 0 38 \end{cases}$	ttf

- TABLEAU VIII -

Diagramme de $\text{Rb}_{0,75} \text{ZrS}_2$.

$$\begin{cases} a = 3,657 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 24,05 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
8,04	8,02	0 0 3	F
4,01	4,01	0 0 6	tf
3,142	3,141	1 0 1	tf
3,061	3,063	0 1 2	f
2,646	2,646	0 1 5	TF
2,330	2,329	1 0 7	tf
2,181	2,181	0 1 8	ttf
2,004	2,004	0 0 12	ttf
1,917	1,916	1 0 10	tf
1,829	1,829	1 1 0	m
1,783	1,783	1 1 3	ttf
1,664	1,664	1 1 6	ttf
1,600	$\begin{cases} 1,603 \\ 1,598 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 0 15 \\ 1 0 13 \end{cases}$	ttf
1,573	1,570	2 0 2	ttf
1,504	1,505	2 0 5	tf
1,440	1,438	0 2 7	ttf
1,401	1,401	2 0 8	ttf
1,352	1,351	1 1 12	ttf
1,325	1,323	0 2 10	ttf
1,162	$\begin{cases} 1,164 \\ 1,162 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 0 14 \\ 1 2 5 \end{cases}$	ttf

- TABLEAU IX -

Diagramme de $\text{Rb}_{0,33} \text{ZrS}_2$.

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 3,643 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 48,85 \pm 0,06 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
8,15	8,13	0 0 6	TF
5,42	5,42	0 0 9	ttf
4,07	4,07	0 0 12	m
3,124	3,126	0 1 2	f
3,050	3,052	1 0 4	tf
2,799	2,800	0 1 8	F
2,336	2,338	0 1 14	f
2,193	2,192	1 0 16	f
2,031	2,033	0 0 24	ttf
1,928	1,929	0 1 20	ttf
1,823	1,820	1 1 0	m
1,778	1,776	1 1 6	f
1,662	$\left\{ \begin{array}{l} 1,660 \\ 1,661 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 0 25 \\ 1 1 12 \end{array} \right.$	ttf
1,630	1,627	0 0 30	ttf
1,572	1,573	2 0 2	ttf
1,528	$\left\{ \begin{array}{l} 1,526 \\ 1,525 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 0 8 \\ 1 0 28 \end{array} \right.$	f
1,438	1,436	2 0 14	ttf
1,402	1,400	0 2 16	ttf
1,213	1,213	1 1 30	ttf
1,191	$\left\{ \begin{array}{l} 1,191 \\ 1,190 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 1 1 \\ 1 2 2 \end{array} \right.$	ttf
1,170	$\left\{ \begin{array}{l} 1,169 \\ 1,169 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 2 28 \\ 1 2 8 \end{array} \right.$	tf
1,127	1,127	1 2 14	ttf
1,108	1,110	2 1 16	ttf
1,051	1,051	3 0 0	ttf

- TABLEAU X -

Diagramme de $\text{Cs}_{0,37} \text{ZrS}_2$

$$\begin{cases} a = 3,636 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 50,88 \pm 0,07 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
8,49	8,48	0 0 6	F
5,62	5,65	0 0 9	ttf
4,24	4,24	0 0 12	m
3,127	3,124	0 1 2	f
3,054	3,056	1 0 4	f
2,820	2,821	0 1 8	TF
2,377	2,379	0 1 14	f
2,123	2,120	0 0 12	tf
1,976	1,979	0 1 20	f
1,866	1,864	1 0 22	ttf
1,817	1,817	1 1 0	F
1,777	1,777	1 1 6	m
1,670	1,670	1 1 12	f
1,573	1,574 1,571	1 0 28 2 0 2	f
1,528	$\begin{cases} 1,528 \\ 1,528 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 1 18 \\ 2 0 8 \end{cases}$	m
1,446	1,444	2 0 14	tf
1,416	1,418	0 1 32	tf
1,379	1,379	1 1 12	f

- TABLEAU XI -

Diagramme de $\text{Cs}_{0,64} \text{ZrS}_2$

$$\begin{cases} a = 3,644 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 25,23 \pm 0,04 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
8,44	8,41	0 0 3	m
4,21	4,21	0 0 6	m
3,134	3,132	1 0 1	f
3,057	3,062	0 1 2	f
2,676	2,676	0 1 5	TF
2,373	2,374	1 0 7	f
2,227	2,230	0 1 8	f
2,101	2,102	0 0 12	f
1,969	1,970	1 0 10	f
1,854	1,854	0 1 11	tf
1,823	1,822	1 1 0	m
1,783	1,781	1 1 3	tf
1,661	$\begin{cases} 1,651 \\ 1,672 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 0 13 \\ 1 1 6 \end{cases}$	m
1,505	1,506	2 0 5	f
1,407	$\begin{cases} 1,411 \\ 1,402 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 0 8 \\ 0 0 18 \end{cases}$	tf
1,379	1,377	1 1 12	tf

- TABLEAU XII -

Diagramme de $(\text{NH}_3)_2\text{ZrS}_2$.

$$\begin{cases} a = 3,661 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 26,63 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
8,88	8,80	0 0 3	TF
4,44	4,44	0 0 6	ttf
3,145	3,148	1 0 1	ttf
3,087	3,084	0 1 2	m
2,726	2,724	0 1 5	TF
2,296	2,296	0 1 8	tf
2,037	2,039	1 0 10	ttf
1,830	1,831	1 1 0	m
1,792	1,793	1 1 3	m
1,576	1,574	2 0 2	ttf
1,523	1,519	2 0 5	ttf
1,431	1,431	2 0 8	ttf

Ni_{0,45} Zr S₂

h	k	l	F		A	B	h	k	l	F		A	B
			obs.	calc.						obs.	calc.		
0	1	0	18.28	17.51	17.51	0.000	1	2	2	25.77	23.66	23.66	0.000
0	2	0	14.72	13.47	13.47	0.000	1	3	3	1.88	0.67	0.67	0.000
0	3	0	40.10	36.45	36.45	0.000	4	-1	1	9.09	8.05	8.05	0.000
0	4	0	7.45	6.46	6.46	0.000	2	0	1	16.84	15.81	15.81	0.000
1	5	0	8.19	7.43	7.43	0.000	4	1	1	20.25	20.34	20.34	0.000
1	6	0	12.01	10.67	10.67	0.000	2	2	2	32.15	29.41	29.41	0.000
1	7	2	21.89	22.68	22.68	0.000	2	1	3	17.85	17.71	17.71	0.000
1	8	0	6.21	5.68	5.68	0.000	0	2	1	19.60	21.11	21.11	0.000
1	9	0	53.76	52.16	52.16	0.000	0	3	2	36.61	34.69	34.89	0.000
1	10	0	33.83	32.18	32.18	0.000	0	4	3	20.37	20.07	20.07	0.000
2	11	0	5.79	5.68	5.68	0.000	1	5	4	7.61	7.23	7.23	0.060
2	12	0	11.78	10.67	10.67	0.000	3	6	3	21.45	21.56	21.56	0.000
2	13	1	8.21	7.43	7.43	0.000	1	7	3	28.44	26.95	26.95	0.000
3	14	0	18.55	17.51	17.51	0.000	3	8	2	2.74	2.42	2.42	0.000
3	15	0	14.56	13.47	13.47	0.000	1	9	2	4.88	5.44	5.44	0.000
3	16	0	39.56	36.45	36.45	0.000	2	10	4	19.87	20.47	20.47	0.000
4	17	0	6.88	6.46	6.46	0.000	0	11	4	22.69	22.62	22.62	0.000
4	18	1	6.37	5.97	5.97	0.000	0	12	3	2.00	0.40	0.40	0.000
5	19	1	7.37	6.66	6.66	0.000	4	13	4	2.02	1.75	1.75	0.000
5	20	1	18.74	19.87	19.87	0.000	2	14	3	2.54	2.84	2.84	0.000
5	21	1	14.91	24.32	24.32	0.000	0	15	4	8.31	7.96	7.96	0.000
6	22	1	14.17	13.21	13.21	0.000	3	16	4	11.13	10.62	10.62	0.000
6	23	1	16.67	15.15	15.15	0.000	1	17	4	9.61	8.88	8.88	0.000
7	24	1	8.67	8.05	8.05	0.000	2	18	5	0.00	9.93	9.93	0.000
7	25	1	0.00	12.21	12.21	0.000	0	19	5	19.43	19.87	19.87	0.000
8	26	1	21.32	21.93	21.93	0.000	5	20	1	34.27	31.03	31.03	0.000
8	27	1	34.24	31.03	31.03	0.000	7	21	1	19.37	18.61	18.61	0.000
9	28	1	39.19	36.75	36.75	0.000	4	22	3	21.40	20.07	20.07	0.000
9	29	1	15.74	16.78	16.78	0.000	3	23	1	49.25	50.86	50.86	0.000
9	30	2	17.06	15.15	15.15	0.000	1	24	2	30.78	27.71	27.71	0.000
10	31	1	24.31	22.06	22.06	0.000	2	25	4	10.55	9.46	9.46	0.000
12	32	2	2.25	1.63	1.63	0.000	1	26	3	26.79	27.62	27.62	0.000
12	33	2	2.62	2.42	2.42	0.000	1	27	5	0.00	0.99	0.99	0.000
16	34	3	18.04	19.50	19.50	0.000	0	28	2	35.53	35.31	35.31	0.000
17	35	2	19.17	18.61	18.61	0.000	0	29	4	12.13	11.18	11.18	0.000

Ni_{0,45} ZrS₂

h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}	A		B		h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}	A		B	
0	1	6	3.61	2.47	2.47		0.000		1	0	6	15.50	14.59	14.09		0.000	
1	2	6	16.89	17.34	17.34		0.000		1	0	7	2.89	0.93	0.93		0.000	
2	2	5	25.21	26.05	26.05		0.000		4	-2	1	10.20	13.21	13.21		0.000	
3	0	5	28.94	29.17	29.17		0.000		2	-1	1	15.71	22.06	22.06		0.000	
4	1	4	22.30	22.62	22.62		0.000		4	-2	2	0.00	1.63	1.63		0.000	
5	1	4	29.63	28.46	29.46		0.000		4	-2	3	15.69	17.71	17.71		0.000	
6	1	3	21.74	21.56	21.56		0.000		2	-1	2	3.90	5.44	5.44		0.000	
7	0	3	32.93	30.93	30.93		0.000		4	-2	4	18.96	20.47	20.47		0.000	
8	1	6	11.02	11.36	11.36		0.000		4	-2	5	9.42	8.88	8.88		0.000	
9	1	3	37.81	37.25	37.25		0.000		2	-1	3	24.99	27.62	27.62		0.000	
0	2	6	12.71	12.60	12.60		0.000		2	-1	4	27.86	28.46	28.46		0.000	
1	0	5	9.83	9.93	9.93		0.000		2	-1	5	14.29	12.88	12.88		0.000	
2	1	5	12.27	12.88	12.88		0.000		2	-1	6	4.90	3.69	3.69		0.000	
3	0	7	0.00	0.61	0.61		0.000		2	-1	7	10.47	9.35	9.35		0.000	
4	0	2	30.94	29.41	29.41		0.000		0	0	1	22.46	30.32	30.32		0.000	
5	0	4	8.13	7.96	7.96		0.000		0	0	2	2.89	6.86	6.86		0.000	
6	0	6	2.98	2.47	2.47		0.000		0	0	3	32.32	34.65	34.65		0.000	
7	0	2	42.62	44.58	44.58		0.000		0	0	4	34.49	33.22	33.22		0.000	
8	0	4	12.97	12.76	12.76		0.000		0	0	5	18.11	15.17	15.17		0.000	
9	1	6	3.79	3.69	3.69		0.000		0	0	6	5.92	4.77	4.77		0.000	
0	4	4	16.03	15.89	15.89		0.000		0	0	7	13.04	10.39	10.39		0.000	
1	1	7	9.02	9.35	9.35		0.000		0	0	8	21.99	18.53	18.53		0.000	
2	1	5	0.00	1.44	1.44		0.000		3	-2	6	17.29	17.34	17.34		0.000	
3	0	5	1.78	2.17	2.17		0.000		3	-2	5	0.00	0.99	0.99		0.000	
4	1	5	0.00	1.75	1.75		0.000		3	-2	4	10.10	10.62	10.62		0.000	
5	0	3	2.95	4.21	4.21		0.000		3	-2	3	24.51	26.95	26.95		0.000	
6	1	6	18.00	19.23	19.23		0.000		3	-2	2	23.84	23.66	23.66		0.000	
7	0	6	20.75	21.51	21.51		0.000		4	-3	4	7.74	7.23	7.23		0.000	
8	1	7	18.24	18.83	18.83		0.000		4	-3	3	0.00	0.67	0.67		0.000	
9	0	7	20.91	20.87	20.87		0.000		5	-3	1	6.41	5.97	5.97		0.000	
0	1	4	8.68	9.46	9.46		0.000		3	-2	1	12.63	12.21	12.21		0.000	
1	0	4	12.29	13.69	13.69		0.000		3	-2	2	23.01	22.68	22.68		0.000	
2	1	5	23.61	26.05	26.05		0.000		4	-3	1	24.80	24.32	24.32		0.000	
3	0	5	31.05	33.16	33.16		0.000		4	-3							
4	1	6	11.71	11.36	11.36		0.000										

- TABLEAU XIV -

Diagramme de $\text{Ni}_{0,50}\text{ZrS}_2$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 7,286 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ c = 11,596 \pm 0,010 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
5,786	5,80	0 0 2	F
5,54	5,543 *	1 0 1	tf
3,49	3,48 *	1 1 1	tf
3,300	3,297 *	1 0 3	tf
3,156	3,155	2 0 0	m
2,769	2,771	2 0 2	TF
2,649	2,652 *	1 1 3	ttf
2,339	2,336 *	2 1 1	tf
2,210	2,206 *	2 1 2	tf
2,135	2,135	2 0 4	F
2,065	2,070 *	3 0 1	tf
2,034	2,030 *	2 1 3	tf
1,934	1,933	0 0 6	m
1,821	1,822	2 2 0	F
1,738	1,738	2 2 2	m
1,664	1,663 *	2 1 5	tf
1,649	1,648	2 0 6	F
1,579	1,578	4 0 0	tf
1,524	1,522	4 0 2	m
1,451	1,450	0 0 8	f
1,387	1,386	4 0 4	m
1,362	1,361 *	2 1 7	tf
1,328	1,326	2 2 6	m
1,319	1,317	2 0 8	f
1,260	1,263 *	1 0 9	tf
1,226	1,222	4 0 6	f
1,192	1,192	4 2 0	tf
1,171	1,168	4 2 2	m
1,137	1,135	2 2 8	m

Les raies affectées d'un astérisque sont particulières à la surstructure $2a'$, $2c'$.

Diagramme de $\text{Fe}_{0,35}\text{ZrS}_2$.

$$\begin{cases} a = 3,643 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 5,903 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
5,92	5,90	0 0 1	39
3,157	3,155	1 0 0	20
2,949	2,951	0 0 2	1
2,784	2,783	1 0 1	100
2,155	2,155	1 0 2	63
1,967	1,968	0 0 3	5
1,823	1,821	1 1 0	36
1,741	1,741	1 1 1	16
1,669	1,670	1 0 3	17
1,579	1,577	2 0 0	3
1,553	1,550	1 1 2	1
1,526	1,524	2 0 1	14
1,474	1,476	0 0 4	4
1,390	1,391	2 0 2	14
1,336	$\begin{cases} 1,337 \\ 1,337 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 1 3 \\ 1 0 4 \end{cases}$	10
1,228	1,231	2 0 3	7
1,193	1,192	2 1 0	1
1,183	1,181	0 0 5	1
1,166	1,169	2 1 1	13
1,148	1,147	1 1 4	9
1,105	$\begin{cases} 1,106 \\ 1,106 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 1 2 \\ 1 0 5 \end{cases}$	21
1,076	1,078	2 0 4	1
1,053	1,052	3 0 0	6
1,037	1,035	3 0 1	5
1,017	1,020	2 1 3	7

- TABLEAU XVI -

Diagramme de $\text{Co}_{0,45}\text{ZrS}_2$.

$$\begin{cases} a = 3,619 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 5,772 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
5,78	5,77	0 0 1	31
3,135	3,134	1 0 0	29
2,885	2,886	0 0 2	1
2,757	2,754	1 0 1	100
2,120	2,123	1 0 2	85
1,922	1,924	0 0 3	9
1,809	1,809	1 1 0	47
1,728	1,727	1 1 1	13
1,642	1,640	1 0 3	15
1,566	1,567	2 0 0	5
1,530	1,533	1 1 2	1
1,513	1,512	2 0 1	19
1,446	1,443	0 0 4	4
1,377	1,377	2 0 2	22
1,316	1,318	1 1 3	14
1,309	1,311	1 0 4	2
1,214	1,215	2 0 3	6
1,184	1,184	2 1 0	2
1,163	1,160	2 1 1	12
1,156	1,154	0 0 5	1
1,125	1,128	1 1 4	15
1,095	1,096	2 1 2	24
1,083	1,083	1 0 5	6
1,060	1,061	2 0 4	2
1,046	1,045	3 0 0	8
1,026	1,028	3 0 1	1
1,007	1,009	2 1 3	9

- TABLEAU XVII -

Diagramme de CuZr_2S_4

$$a = 10,378 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h	k	l	I
6,00	5,992	1	1	1	71
3,667	3,669	2	2	0	9
3,125	3,129	3	1	1	100
2,995	2,996	2	2	2	5
2,594	2,594	4	0	0	88
2,380	2,380	3	3	1	14
2,118	2,118	4	2	2	5
1,994	1,997	5	1	1	36
		3	3	3	
1,834	1,834	4	4	0	87
1,755	1,754	5	3	1	12
1,638	1,641	6	2	0	2
1,584	1,583	5	3	3	12
1,567	1,564	6	2	2	3
1,499	1,498	4	4	4	19
1,454	1,453	5	5	1	7
		7	1	1	
1,386	1,387	6	4	2	2
1,353	1,351	5	5	3	18
		7	3	1	
1,299	1,297	8	0	0	10
1,267	1,268	7	3	3	1
1,200	1,198	5	5	5	8
		7	5	1	
1,162	1,160	8	4	0	19
1,142	1,139	9	1	1	5
		7	5	3	
1,084	1,087	9	3	1	5
1,057	1,059	8	4	4	20
		9	3	3	
1,041	1,043	7	7	1	3
		7	5	5	
1,001	1,003	7	7	3	6
0,966	0,967	9	5	3	4
0,935	0,936	7	7	5	4
0,917	0,917	8	8	0	8
0,906	0,907	9	5	5	6
0,880	0,880	9	7	3	6
0,865	0,865	8	8	4	10

- TABLEAU XVIII -

Diagramme de $\text{Cu Zr}_2\text{S}_4$

$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	h k l	Phase
47,67	44,14	2 2 2	270
271,47	274,01	4 0 0	180
286,05	287,93	4 4 0	0
45,60	47,96	6 2 2	90
210,30	200,86	4 4 4	180
208,56	210,73	8 0 0	0
160,35	163,97	8 4 0	180
84,30	80,10	1 1 1	135
45,20	48,30	2 2 0	0
120,37	122,12	3 1 1	45
59,80	63,68	3 3 1	135
40,79	36,04	4 2 2	0
56,21	53,78	5 3 1	225
24,49	24,87	6 2 0	0
90,09	87,07	5 3 3	315
20,00	17,77	6 4 2	0

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L.S. RAMSDELL. — *Am. Minéralogist*, 1947, 32, 64.
- (2) G.S. ZHDANOV. — *C.R. Acad. Sc. URSS*, 1945, 48, 42.
- (3) Y. JEANNIN et J. BENARD. — *Adv. Chem. Ser.*, 1963, 19, 39.
- (4) Y. JACQUIN et Y. JEANNIN. — *C.R. Acad. Sc. Fr.*, 1963, 256, 5362.
- (5) F. KADIJK et F. JELLINEK. — *Journ. Less Com. Met.*, 1969, 19, 421.
- (6) W. RUDORFF. — *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1959, 1, 224.
- (7) D. BILLAUD et A. HEROLD. — *C.R. Acad. Sc. Fr.*, 1969, 269, 490.
- (8) Y. JEANNIN. — Non publié (communication personnelle).
- (9) R.H. PLOVNICK, D.S. PERLOFF, M. VLASSE et A. WOLD. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, 29, 1935.
- (10) M. DANOT, J. BICHON et J. ROUXEL. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 8, 3063.
- (11) F. JELLINEK, G. BRAUER et H. MULLER. — *Nature*, 1960, 185, 376.
- (12) F.S. SALZANO, S. ARONSON. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 2317.
- (13) F.K. Mc. TAGGART et A.D. WADSLEY. — *Aust. J. Chem.*, 1958, 11, 445.
- (14) A. LE BLANC, M. DANOT et J. ROUXEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 87.
- (15) A. LE BLANC, A. ROYER et J. ROUXEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1971, 2019.
- (16) M. DANOT, J. BICHON et J. ROUXEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1971, 3930.
- (17) J.P. PARANT, R. OLAZCHAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER. — *J. Sol. State Chem.*, 1971, 3, 1.
- (18) P. HAGENMULLER. — Communication personnelle.
- (19) J.C. PHILLIPS. — *Phys. Rev. Lett.*, 1972, 28, 1196.
- (20) Principles of magnetic resonance, C.P. SLICHTER, ed Harper Row.
- (21) J. GENDELL, R.M. COTTS et M.J. SIENKO. — *J. of chem. Phys.*, 1962, 37, 220.
- (22) F. JELLINEK. — *Acta Cryst.*, 1957, 10, 620.
- (23) J. BENARD et PH. BERNUSSET. — *Z. anorg. allg. Chemie*, 1964, 328, 231.
- (24) E.F. BERTAUT. — *Acta Cryst.*, 1953, 6, 557.

- (25) R. COLLONGUES.- La non stœchiométrie, ed. Masson, p. 72.
- (26) Meth. classiques d'analyse complexométrique par les titriplex, Merck.
- (27) R. BALLESTRACCI et E.F. BERTAUT.- C.R. Acad. Sc., 1965, 261, 5064.
- (28) J.C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL.- Bull. Soc. Chim., 1963, 1724.
- (29) J. LAPLUME.- L'onde électrique, 1955, 335, 113.
- (30) A. CASALOT.- Thèse, Bordeaux, 1968.
- (31) M. SPIESSER.- Thèse, Nantes, 1971.
- (32) R.J. BOUCHARD, P.A. RUSSO et A. WOLD.- Inorg. Chem., 1965, 4, 685.
- (33) E.F. BERTAUT et C. DELORME.- C.R. Acad. Sc., 1954, 239, 504.
- (34) E.F. BERTAUT, F. FORRAT et J. DULAC.- C.R. Acad. Sc., 1959, 249, 276.
- (35) F.K. LOTGERING et R. VAN STAPELE.- Solid State Comm., 1967, 5, 143.
- (36) J.B. GOODENOUGH.- Solid state comm., 1967, 5, 577.
- (37) F.K. LOTGERING et R. VAN STAPELE.- Mat. Res. Bull., 1968, 1, 507.
- (38) E.F. W. VERVEY.- Z. Physik chem., 1951, 198, 6.
- (39) J.B. GOODENOUGH.- Colloques Internationaux du CNRS, 1967, 157, 263.
- (40) J.A. WILSON et A.D. YOFFE.- Adv. Phys., 1969, 18, 193.
- (41) R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS et F. JELLINEK.- J. Solid State Chem., 1971, 3, 56.
- (42) W. GEERTSMA et C. HAAS.- IV Internat. conf. sol. comp. trans. elem. Genève, 1973, p. 134.
- (43) L.E. CONROY et K.C. PARK.- Inorg. Chem., 1968, 7, 459.
- (44) D.L. GREENAWAY et R. NITSCHKE.- J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 1445.
- (45) J.B. GOODENOUGH.- Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, p. 1200.
- (46) E.F. BERTAUT.- Bull. Soc. Franç. Min., 1956, 79, 276.
- (47) L. TRICHET, J. COUSSEAU et J. ROUXEL.- C.R. Acad. Sc., 1971, 273, 243.
- (48) N.W. ALCOCK, A. KJEKSHUS.- Acta chem. Scand., 1965, 19, 79.
- (49) A. MAGNELI et G. ANDERSON.- Acta. chem. Scand., 1955, 9, 1378.
- (50) J.B. GOODENOUGH.- Phys. Rev., 1960, 117, 1442.
- (51) B.O. MARINDER.- Acta. Chem. Scand., 1961, 15, 707.
- (52) R. BENOIT.- C.R. Acad. Sc., 1952, 234, 2174.
- (53) J.E. DUNCAN et R.M. GOLDING.- Quart. Rev., 1965, 19, 36.
- (54) L.R. WALKER, G.K. WERTHEIM et V. JACCARINO.- Phys. Rev. Lett., 1961, 6, 98.
- (55) L. PAULING.- The nature of the chemical bond, cornell University.
- (56) R. BERNER.- Sciences (USA), 1962, 137, 669.
- (57) E.F. BERTAUT, P. BURLET et J. CHAPPERT.- Solid State Comm., 1965, 3, 335.

